



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA, INGENIERÍA DE
SISTEMAS Y TEORÍA DE LA SEÑAL
UNIVERSIDAD DE ALICANTE**



**ANÁLISIS DE LA
INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA
DEL GONIOCROMATISMO**

VÍCTOR NAVARRO FUSTER



Memoria presentada para optar al
Diploma de Estudios Avanzados

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis padres el haberme dado la oportunidad de estudiar y su inestimable apoyo y paciencia a lo largo de todos los años de estudio porque sin su ayuda no hubiera llegado hasta aquí.

En segundo lugar agradecer a mi tutor, al profesor Dr. Francisco Miguel Martínez Verdú, por haberme introducido en el mundo de la investigación y de la colorimetría. Agradecerle tanto a él como a Joaquín Campos Acosta perteneciente al Departamento de Metrología Óptica del CSIC (Madrid) por haberme brindado la oportunidad colaborar con ellos y haberme ayudado en mis innumerables problemas con el análisis de los datos de esta memoria.

En tercer lugar y no menos importante, también quiero agradecerle a todo el Departamento de Óptica, Farmacología y Anatomía formado por los grupos de Holografía, Óptica y Ciencias de la Visión, y Visión y Color por haberme permitido trabajar y realizar mis estudios junto a ellos. Este último grupo es con el que más tiempo he trabajado y convivido por eso quiero agradecer a todos y cada uno de ellos en especial a Esther y Elisabet haberme soportado y ayudado en todo momento.

I. Periodo de docencia

Cursos

A. Holografía: fundamentos, materiales de registro y aplicaciones	i
B. Elementos Ópticos Difractivos	ii
C. Difracción y Formación de Imágenes. Procesado Óptico	ii
D. Fundamentos de los Métodos de Scattering. Aplicación a la caracterización de objetos	iii
E. Fundamentos y Tecnología del color	iv

II. Periodo de investigación

1. Estado del arte	1
1.1. Caracterización y medida del color	1
1.1.1. Tipos de instrumentos de medida del color	6
1.2. Incertidumbre en la medida del color	12
1.2.1. Errores aleatorios y sistemáticos en espectrofotometría	16
1.3. Multi-gonio-espectrofotometría	28
1.3.1. Tipos de geometría de medida	33
1.3.2. Comparación de instrumentos	34
1.4. Caracterización espectral y colorimétrica de muestras gonio-cromáticas	39
1.4.1. Caracterización de la apariencia visual de materiales	39
1.4.2. Caracterización del goniocromatismo	43
2. Definición del proyecto	51
2.1. Consideraciones iniciales	51
2.2. Caracterización espectral y colorimétrica de materiales gonio-cromáticos	53
2.3. Formulación óptica de pigmentos goniocromáticos	54
3. Originalidad y novedad de la propuesta. Interés industrial, etc.	55
4. Resultados preliminares	56
4.1. Establecimiento de una base de datos de muestras goniocromáticas	56
4.2. Comparativa entre los dos instrumentos	57
4.2.1. Análisis de la precisión	57
4.2.2. Análisis de la exactitud	81
5. Conclusiones finales	86
6. Bibliografía	87
ANEXOS	98

I. Periodo de docencia

Cursos

A. HOLOGRAFÍA: FUNDAMENTOS, MATERIALES DE REGISTRO Y APLICACIONES

- Prof. Augusto Beléndez Vázquez
- Prof. Inmaculada Pascual Villalobos
- Prof. Cristian Neipp López
- Prof. Andrés Márquez Ruiz

La holografía es una técnica mediante la cual se puede almacenar en el material de registro tanto la amplitud como la fase del objeto a registrar, lo que hace que conserve su carácter tridimensional. Consta de dos etapas, la etapa de registro y la etapa de reconstrucción. En la etapa de registro, un haz láser es dividido en dos haces, el haz objeto, que lleva toda la información del frente de ondas del objeto, y el haz de referencia, que es el que lleva la información de la “dirección” espacial, angular ó espectral donde se va a almacenar la información. Estos dos haces se hacen interferir en el material de registro dando lugar al holograma. En la etapa de reconstrucción, el holograma ya impresionado es iluminado por el haz de referencia, obteniéndose la imagen tridimensional del objeto.

Un buen material de registro holográfico ha de modificar alguna de sus propiedades ópticas con la exposición a la luz, ya sea su coeficiente de absorción, su espesor o su índice de refracción. Ha de tener una alta sensibilidad energética, una alta resolución, un bajo nivel de ruido, bajas pérdidas por absorción, estabilidad durante el registro del holograma y que sea reutilizable o barato.

Con algunas de estas características se han ido investigando diferentes tipos de materiales de registro, como la emulsión fotográfica y los materiales fotocrómicos (que varían su coeficiente de absorción), las fotorresinas y los materiales fototermoplásticos (que varían su espesor), y la emulsión fotográfica blanqueada, la gelatina dicromatada, la gelatina sensibilizada de haluro de plata, los fotopolímeros o los materiales fotorrefractivos (que varían su índice de refracción).

Una de las aplicaciones del registro holográfico es la fabricación de memorias holográficas para el almacenamiento de información. Para ello, se han de poder almacenar varios hologramas en una misma posición del material para aprovechar al máximo todo su volumen.

Van Heerden fue el primero que pudo almacenar una superposición de varios hologramas en un medio material. A esta técnica se la llamó multiplexado. Multiplexar hologramas es almacenar varios hologramas en una misma posición del material, pero que éstos se puedan leer separadamente.

Por tanto, las investigaciones van encaminadas en la caracterización de nuevos materiales para el registro holográfico y en el desarrollo de nuevos esquemas de multiplexado con el propósito de fabricación de memorias de almacenamiento holográfico.

B. ELEMENTOS ÓPTICOS DIFRACTIVOS

- Prof. Augusto Beléndez Vázquez
- Prof. Inmaculada Pascual Villalobos
- Prof. Cristian Neipp López
- Prof. Andrés Márquez Ruiz

Los elementos ópticos difractivos (Diffractive Optical Elements, DOEs) han sido implementados en la óptica moderna debido a que poseen características que los hacen muy útiles y versátiles para la configuración de diversos sistemas ópticos.

Una de ellas es, por ejemplo, la posibilidad de compartir diferentes elementos difractivos en el mismo sustrato, sin interferir uno con el otro. Así un solo DOE puede actuar simultáneamente como lente, separador de haz y filtro ocupando así menos espacio. Hay diferentes técnicas para producir estos DOEs. Una de estas técnicas es la holográfica, con la que se pueden fabricar elementos ópticos holográficos (Holographic Optical Elements, HOEs). Esta técnica genera DOEs pasivos, es decir, elementos que no se pueden reconfigurar o modificar en caso de querer cambiar sus propiedades. Para modificar las propiedades habría que reemplazarlo. Para poder producir DOEs activos, es decir, que se pueden modificar y programar según la necesidad de cada momento en tiempo real, se emplean moduladores espaciales de luz (Spatial Light Modulation, SLM). Mediante un ordenador se puede reprogramar y modificar fácilmente la señal que le llega a un SLM, lo que lo convierte en uno de los elementos más utilizados para la creación de DOEs.

Los elementos ópticos difractivos son de fácil fabricación y reproducción, pero también presentan más aberraciones que otros elementos ópticos convencionales. Otro inconveniente es que los elementos ópticos difractivos sólo trabajan con luz monocromática.

C. DIFRACCIÓN Y FORMACIÓN DE IMÁGENES. PROCESADO ÓPTICO

- Prof. Jose Carlos Illueca Contrí

En general, la calidad de la imagen formada por un elemento óptico se estudia mediante la interpretación de las superficies de onda propagadas en el ojo en función de polinomios normalizados (polinomios de Zernike) y así clasificar las aberraciones básicas inducidas por las superficies refractivas (córnea y cristalino) en un plano imagen determinado (generalmente el plano retiniano). Se modeliza la transmitancia de la córnea a partir de un ajuste en polinomios de Zernike del camino óptico recorrido por la luz al atravesar dicho elemento. Para ello hemos estudiado las diferentes configuraciones geométricas de la córnea y hemos optado por aquella más conveniente, en la que se tienen en cuenta las dos caras de la misma y la deflexión de los rayos en el interior de la misma.

Los coeficientes de propagación obtenidos para la córnea son corregidos para obtener el patrón desenfocado sobre la pupila de salida del sistema. En este punto la función de fase obtenida se acoplará con la función de transmitancia del cristalino y la función resultante se propagará hasta el plano de interés.

Admitimos para el cristalino o implante que lo sustituya dos tratamientos matemáticos diferenciados. En el caso de tratarse de un elemento refractivo, ya sea un cristalino real o una lente intraocular estándar, se procede a un tratamiento equivalente al de la córnea. Este tratamiento consiste en la evaluación y posterior descomposición del camino óptico de la luz al atravesar el medio en polinomios de Zernike. En el caso de tratarse de una lente difractiva, se procede a evaluar su transmitancia como un objeto puro de fase.

Los patrones a diferentes distancias se calculan siguiendo el algoritmo de cálculo rápido desarrollado por el mismo grupo que imparte la asignatura (Grupo OCV) que permite la obtención de patrones en tiempo real a cualquier distancia en el interior del ojo. El acceso a

dichos patrones es de gran utilidad, tanto para determinar la calidad de imagen retiniana como para el diseño de nuevos elementos e implantes intraoculares, así como para permitir la reconstrucción de una escena real tal y como se formaría en la retina y así visualizar, a priori los efectos de una intervención corneal o de un implante determinado.

El tener acceso a la fase del campo mediante el algoritmo de propagación resulta de gran importancia pues posibilita obtener la aberración de onda del ojo completo o de cualquiera de sus componentes. Hay que prestar especial atención al proceso de extracción de fase, ya que al implicar éste una inversión de funciones trigonométricas produce un valor de la fase con ambigüedad en el número de ciclos, lo que provoca una serie de franjas claras y oscuras en el rango $(-\pi, \pi)$. La manera de corregir esto es realizando un proceso de reconstrucción denominado “desenrollado de la fase” (phase unwrapping). Para ello hemos adoptado un proceso de las técnicas usadas en interferometría SAR (Synthetic Apertura Radar), campo en el que se ha tratado con profusión este tema. Tras reconstruir la fase y obtener la aberración de onda a partir de ella, únicamente nos queda su desarrollo en polinomios de Zernike para su posterior análisis.

Paralelamente al desarrollo de los algoritmos de propagación se trabaja en la definición de parámetros de calidad objetivos que sean compatibles con los obtenidos por medios psicofísicos. Esto permite la validación de nuevas técnicas de cirugía ocular y la simulación de nuevos diseños en implantes intraoculares. En este sentido actualmente ya se está trabajando en estudio de intervenciones oculares refractivas (presbylasik) y en el diseño de nuevas lentes intraoculares.

D. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE SCATTERING. APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE OBJETOS

- Prof. Mariela Lazara Álvarez López.

Actualmente existen muchísimas situaciones en las que es de gran importancia conocer el tamaño de material con el que se está trabajando, y cuando se trata de partículas muy pequeñas, del orden de las micras, las técnicas de medición se complican. En esta asignatura se han detallado técnicas de difracción para la obtención de la distribución de tamaños de estas partículas.

Básicamente estas técnicas consisten en bombardear una muestra con una luz con determinadas características y a partir del patrón de difracción observado determinar las características de las partículas a analizar, como es la distribución de tamaños. El patrón dependerá del número de partículas que hayan, de las distancias que las separan, de los distintos tamaños que puedan tener cada una, de si se producen dispersiones en cadena, de la uniformidad y no de la distribución de partículas. En definitiva hay muchos parámetros que afectarán al modo en que se va a dispersar la luz.

E. FUNDAMENTOS Y TECNOLOGÍA DEL COLOR

- Prof. Francisco Miguel Martínez Verdú.

La iniciación en la investigación en Ciencia y Tecnología del Color requiere de un conocimiento y aplicación de las teorías actuales de modelos de percepción humana del color. Para llegar a este conocimiento y poder aplicarlo es también necesario el conocimiento y aplicación de los modelos actuales de reproducción del color, tanto el conseguida mediante colorantes sobre cualquier material, como el usado mediante dispositivos digitales (captura, visualización e impresión de imágenes). La correcta medición del color de cualquier material mediante el instrumento adecuado (colorímetro, espectrofotómetro, etc.) es de gran importancia para su posterior análisis. Algunos de los posibles tratamientos a estos datos son: el cálculo de diferencias de color entre 2 objetos o entre 2 imágenes, el cálculo de la gama de colores reproducibles de un sistema de coloración según el tipo de material, la caracterización colorimétrica de dispositivos de captura (escáneres y cámaras digitales), pantallas e impresoras y el cálculo de la receta de color a partir de un color dado sabiendo inicialmente el tipo de material implicado y las condiciones de contorno

II. Periodo de investigación

1. Estado del arte

La memoria sobre mi periodo de investigación se centra en la comparación entre instrumentos de medida del goniocromatismo (cambio de color según la dirección de mirada). Por lo tanto, el estado del arte se centrará exclusivamente en aquellos aspectos asociados a la medida del color, y en particular, a la caracterización del goniocromatismo (colores metalizados, perlados, de interferencia, etc). Así, se podrá más adelante acometer la descripción de proyecto futuro de tesis doctoral, y exponer sus resultados preliminares hasta la fecha.

1.1. CARACTERIZACIÓN Y MEDIDA DEL COLOR

Para la caracterización básica del color [Berns 2000; Capilla, Artigas, Pujol 2002; CIE 15:2004; Schanda 2007] se necesitan tres factores: el iluminante, el objeto a ser iluminado y un observador (fotosensor), el cual convierte la señal detectada en una respuesta que el cerebro humano reconoce como color. Es práctico asignar números a esta respuesta llamada color para que pueda ser descrita con exactitud, para cualquier tipo de muestra, para comunicarlo a cualquier persona, en cualquier lugar y en cualquier tiempo. Ahora nos preguntamos como podemos hacer una medida del color. Ahora bien, previo a eso, es importante recordar la definición del color, que no es más que una sensación visual producida en el cerebro a partir de la recepción de luz en la retina y que dependerá de la intensidad y la longitud de onda.

El desarrollo de la fotometría y de la colorimetría ha permitido solucionar el problema de la medida del color al definir tanto al *observador patrón fotométrico* como al *observador patrón colorimétrico* CIE-XYZ [CIE 15:2004; Schanda 2007]. Esto permite caracterizar al sistema visual, en lo que respecta a sus propiedades relativas a la mezcla de colores, mediante unas funciones (coeficientes de distribución o funciones de igualación) perfectamente tabuladas. Igualmente la CIE ha normalizado una serie de iluminantes patrón (A, C, D65,...), los cuales están así mismo precisamente definidos y tabulados. Todo esto permite abordar la medida del color de una manera biunívoca, es decir, cada color estará representado por unas coordenadas (x,y) y un factor de luminancia (Y), y al contrario, cada trío formado por las coordenadas cromáticas y el factor de luminancia representan un solo color.

Las coordenadas cromáticas, vienen definidas, en el sistema CIE 1931, por las expresiones:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (1.1)$$

donde X, Y, Z son los valores triestímulo de la muestra, que pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} X &= k_m \sum_{\lambda} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \\ Y &= k_m \sum_{\lambda} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \\ Z &= k_m \sum_{\lambda} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde $S(\lambda)$ representa el *factor de emisión espectral* o *distribución de energía radiante espectral* del iluminante utilizado, es decir, caracteriza al iluminante; $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ son los *coeficientes de distribución* o funciones de igualación CIE, que como sabemos caracterizan al sistema visual a nivel fotorreceptor en lo que respecta a sus propiedades en la mezcla de colores, $\rho(\lambda)$ representa el *factor de reflexión espectral* de la muestra si ésta es opaca (si fuera

transparente utilizaríamos $\tau(\lambda)$, es decir el *factor de transmisión espectral*) y k_m es 683 lm/w^{-1} . Lógicamente, si de lo que se trata es de determinar el color de una fuente de luz, únicamente necesitaríamos para calcular los valores triestímulos la $S(\lambda)$ y las funciones de igualación. Es decir, lo que importa es el espectro de la luz que llega al ojo, la cual puede provenir del iluminante directamente ($S(\lambda)$) o del iluminante modificada por una reflexión selectiva en una superficie ($S(\lambda) \cdot \rho(\lambda)$) o en un cuerpo transparente ($S(\lambda) \cdot \tau(\lambda)$).

Pues bien, para determinar XYZ necesitaremos conocer en cada caso $\rho(\lambda)$ o $\tau(\lambda)$, puesto que tanto $S(\lambda)$ —si utilizamos, como es habitual, un iluminante normalizado—, como $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ están tabulados.

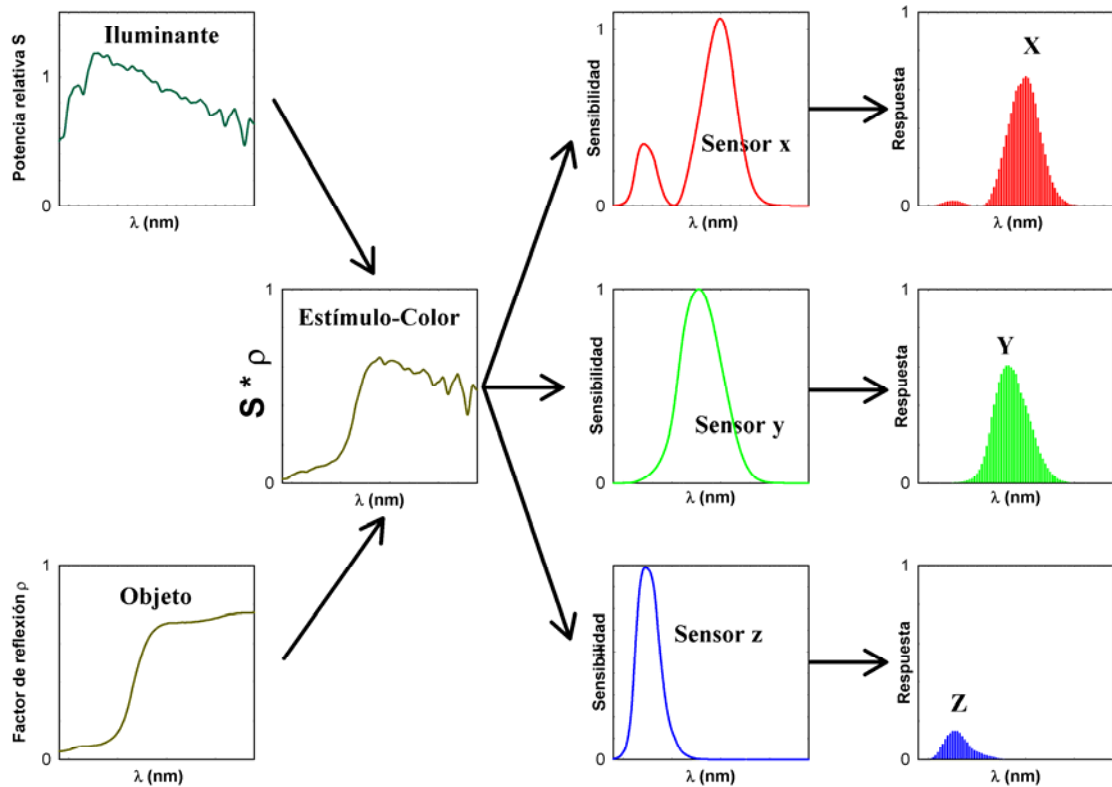


Figura 1.1: Esquema algorítmico de la obtención de los valores triestímulo CIE-XYZ de un estímulo-color a partir de los datos espectrales de la muestra (objeto ρ), fuente de luz S , y el observador humano (sensores xyz, o funciones de igualación). Los valores triestímulo CIE-XYZ son por tanto las áreas bajo las curvas de respuesta final.

La sociedad americana de normalización (ASTM) posee unas tablas para la norma E308-06 [ASTM 2006] de las funciones de peso, que también se han incorporado recientemente en la norma CIE 15:2004. Estas tablas solamente proporcionan los valores de las funciones de peso para un rango de longitudes de onda de 360 a 780 nm para intervalos de muestreo de 10 y 20 nm. La ASTM tiene publicados datos con anchos de banda de reflectancia corregidos y anchos de banda de reflectancia sin corregir. La mayoría de espectrofotómetros comerciales no corrigen el ancho de banda.

La función triangular de pasabanda (Figura 1.2) para un espectrofotómetro de reflectancia es espectralmente sensible a la longitud de onda λ_i y se sabe que el espectrofotómetro integra la energía entre λ_{i-1} y λ_{i+1} . El efecto que produce una función pasabanda como la de la Figura 1.2 es que los datos de reflectancia medidos ρ' tienen que ser corregidos para obtener la verdadera reflectancia ρ .

Stearns y Stearns (1988) y Venable (1989) han propuesto un método para corregir el ancho de banda o pasabanda. La corrección de Stearns y Stearns viene dada por la ecuación

$$P_i = -\alpha' \cdot P'_{i-1} + (1 + 2\alpha') \cdot P'_i - \alpha' \cdot P'_{i+1} \quad (1.3)$$

donde α' es igual a 0.083 y si la longitud de onda que queremos corregir es la primera o la última de la secuencia aplicaremos la siguiente ecuación

$$P_i = (1 + \alpha') \cdot P'_i - \alpha' \cdot P'_{i\pm 1} \quad (1.4)$$

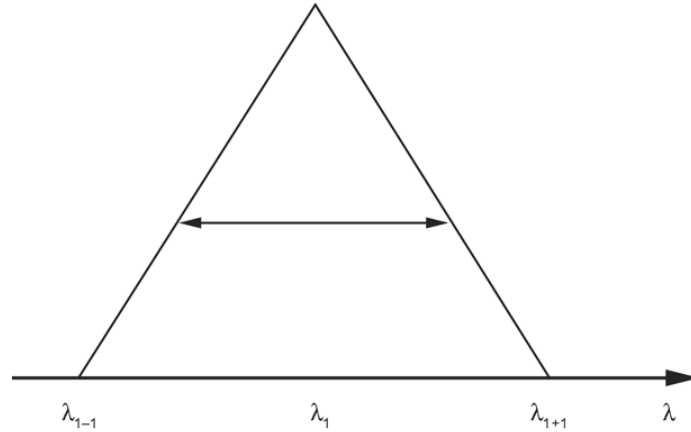


Figura 1.2: Función triangular de ancho de banda de un espectrofotómetro típico.

Para el caso que nos ocupa en esta memoria de investigación, va a ser muy importante saber si los valores de reflectancia de nuestro instrumento de referencia (Datacolor MFX-10) han sido corregidos o no en ancho de banda. Esto se expondrá ampliamente en la sección de los resultados preliminares.

EL ESPACIO DE COLOR CIE-L*a*b*

El nuevo espacio de color definido por la CIE para aplicaciones industriales, donde la comparación de colores sea un aspecto crucial, se denota por CIELAB o CIE- $L^*a^*b^*$ $C_{ab}^*h_{ab}^*$ [CIE 15:2004; Schanda 2007]. La justificación de este nuevo lenguaje numérico y gráfico del color, basado a su vez del anterior CIE-XYZ como veremos más adelante, es la siguiente. La especificación del color basado en el lenguaje XYZ no permite trabajar directamente con los atributos perceptuales del color (tono, claridad y colorido). En concreto, la claridad sí que puede relacionarse directamente con el valor triestímulo Y , pero el tono y el colorido van combinados en los valores triestímulo X y Z , o en las coordenadas cromáticas x e y . Numerosos estudios efectuados a lo largo del siglo pasado han demostrado que el cerebro humano, cuando compara colores, lo hace usando directamente los atributos perceptuales tono, claridad y colorido. Así mismo, estos atributos perceptuales los relaciona en un formato tridimensional parecido a un cilindro o sombrero de copa (Fig. 1.3): la claridad se relaciona con el eje central (arriba - abajo), el tono es el giro, y el colorido indica la separación respecto el eje central.

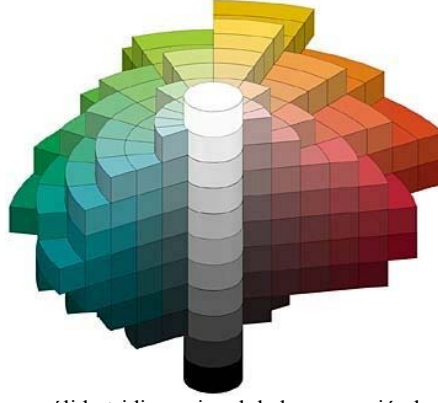


Figura 1.3: Esquema o sólido tridimensional de la percepción humana de los colores.

Por tanto, interesaba a la CIE buscar un diccionario o transformación matemática que pasara del lenguaje CIE-XYZ a un lenguaje perceptual del tipo L^*C^*h lo más fiable posible. Tal es el propósito del nuevo espacio de color CIELAB. El paso del espacio de color CIE-XYZ a CIELAB es el siguiente:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_W} \right)^{1/3} - 16 \quad (1.5)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_W} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_W} \right)^{1/3} \right] \quad (1.6)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_W} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_W} \right)^{1/3} \right] \quad (1.7)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1.8)$$

$$h_{ab}^* = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (1.9)$$

donde la terna X_W, Y_W, Z_W se refiere a los valores triestímulo del iluminante.

- La variable claridad L^* solamente depende del valor triestímulo Y , tanto del objeto como del iluminante o blanco de referencia. La escala numérica va desde 0 (negro) hasta 100 (blanco) y no es lineal: si $Y = 20$, $L^* = 51.84$.
- Las variables a^* y b^* representan las coordenadas cartesianas del nuevo diagrama cromático (Figura 4, izquierda). La coordenada a^* indica la sensación rojo-verde del objeto: si $a^* > 0$ se percibirá con parte de rojo, si $a^* < 0$ se percibirá con parte de verde. La coordenada b^* indica la sensación amarillo-azul del objeto: si $b^* > 0$ se percibirá con parte de amarillo, si $b^* < 0$ se percibirá con parte de azul.
- Las variables croma C_{ab}^* y ángulo-tono h_{ab}^* representan las variables perceptuales de colorido y croma, y pueden reinterpretarse como variables polares (Figura 1.4, derecha), es decir, C_{ab}^* es el radio del color al centro ($a^* = 0, b^* = 0$) y h_{ab}^* es el ángulo de giro respecto el eje a^* .

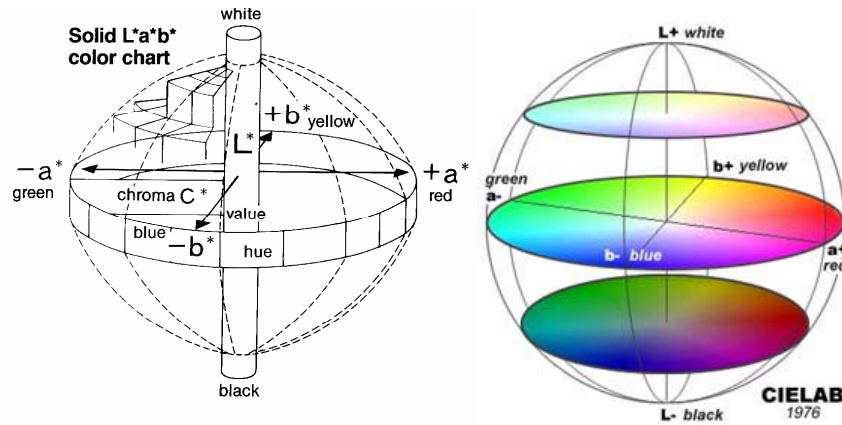


Figura 1.4.: Diagramas del espacio de color CIELAB.

DIFERENCIAS DE COLOR

Un espacio de diferencias de color es un espacio de tres dimensiones con un espacio visual aproximadamente uniforme en términos de diferencias de color. En 1976, el espacio CIELAB fue recomendado ya que era un espacio perceptual tridimensional más cercano a la uniformidad que el propuesto por el sistema XYZ. Si además del objetivo de la CIE de mejorar el rendimiento relativo del espacio triestímulo se consiguiera el objetivo de la uniformidad visual las diferencias CIELAB se correlacionarían en todos los sitios con las diferencias visuales a lo largo del espacio tridimensional. Por tanto, las medidas instrumentales usando CIELAB se correlacionarían bien con las medidas visuales utilizadas para obtener el espacio.

Supongamos que hemos producido un lote de materiales y estamos interesados en definir su relación con un estándar. Siguiendo una medida estadística de las muestras del lote y haciendo un promedio podemos comparar las coordenadas colorimétricas del estándar y del lote gráfica y numéricamente. El espacio CIELAB es un sistema de coordenadas rectangular con ejes L^* , a^* y b^* . Por tanto, podemos describir las diferencias en claridad, ΔL^* , rojo-verde, Δa^* , amarillo-azul, Δb^* , entre el estándar y el lote, donde el símbolo Δ (delta) representa la diferencia. Por convenio, diferencias positivas significan que el lote tiene más de esa variable que del estándar.

$$\begin{aligned}\Delta &= \text{prueba} - \text{estándar} \\ \Delta L^* &= L^*_{\text{prueba}} - L^*_{\text{estándar}} \\ \Delta a^* &= a^*_{\text{prueba}} - a^*_{\text{estándar}} \\ \Delta b^* &= b^*_{\text{prueba}} - b^*_{\text{estándar}}\end{aligned}\quad (1.10)$$

La diferencia total de color entre las dos muestras es la proyección de la distancia ΔE_{ab} en el espacio euclídeo CIELAB (Figura 5).

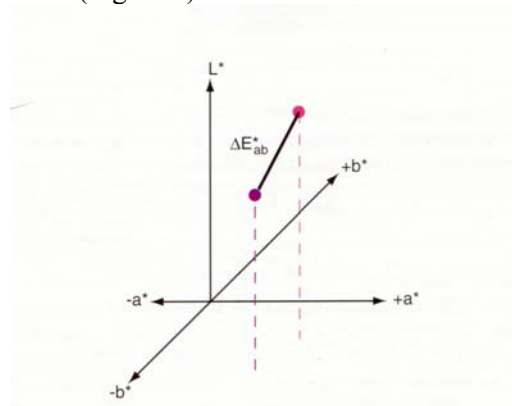


Figura 1.5: Esquema gráfico del significado de una diferencia de color en el espacio CIELAB.

Por tanto, la diferencia de color entre dos estímulos puede ser cuantificada dibujando sus coordenadas en el espacio CIELAB y calculando la distancia ΔE_{ab} como la diferencia de color entre los dos estímulos (puntos) de color.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1.11)$$

Las diferencias de color también están definidas por sus diferencias en claridad (ΔL^*), colorido (ΔC^*_{ab}) y tono (ΔH^*_{ab}):

$$\begin{aligned} \Delta L^* &= L^*_{prueba} - L^*_{estándar} \\ \Delta C^*_{ab} &= C^*_{ab,prueba} - C^*_{ab,estándar} = (a^{*2}_{prueba} + b^{*2}_{prueba})^{1/2} - (a^{*2}_{estándar} + b^{*2}_{estándar})^{1/2} \\ \Delta H^*_{ab} &= \left[(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*_{ab})^2 - (\Delta C^*_{ab})^2 \right]^{1/2} = \left[(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C^*_{ab})^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.12)$$

ΔH^*_{ab} será positivo cuando Δh_{ab} sea positivo y negativo cuando Δh_{ab} sea negativo. También es posible calcular ΔH^*_{ab} directamente [CIE 15:2004; Schanda 2007] como sigue:

$$\Delta H^*_{ab} = 2 \sqrt{C^*_{ab,prueba} \cdot C^*_{ab,estándar}} \sin\left(\frac{\Delta h^*_{ab}}{2}\right) \quad (1.13)$$

Por tanto, y dando lo mismo, la diferencia total de color también la podemos calcular en términos de diferencias de claridad, colorido y tono perceptual.

$$\Delta E^*_{ab} = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*_{ab})^2 + (\Delta H^*_{ab})^2 \right]^{1/2} \quad (1.14)$$

Existen varias formas para describir las diferencias de color entre dos muestras: ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^*_{ab} , Δh_{ab} y ΔE^*_{ab} . Para muestras que son neutras como las blancas, negras y grises se recomienda el uso de ΔL^* , Δa^* y Δb^* . Para muestras cromáticas se recomienda el uso de ΔL^* , ΔC^*_{ab} y ΔH^*_{ab} .

1.1.1. Tipos de instrumentos de medida del color

Como ya hemos dicho, el objetivo de la mayoría de medidas del color es estimar qué ve un observador, sobre todo para compararlo respecto a otros u evaluar su apariencia en el contexto de una escena. Esto se puede cuantificar usando la colorimetría CIE, en la cual calculamos las cantidades de los tres primarios necesarias para igualar un estímulo visto bajo condiciones estándar por un observador estándar de la CIE. Las cantidades han sido definidas usando valores triestímulo. Como los valores triestímulos no son visualmente uniformes, tenemos una transformación no lineal, dando unas coordenadas de tipo oponente. Por lo tanto, un color estará especificado por sus coordenadas L^* , a^* y b^* , por ejemplo.

Hay algunas tecnologías que pueden determinar directamente los valores triestímulo XYZ o las coordenadas CIELAB de una muestra sin necesidad de obtener su propiedad espectral intrínseca, ya sea opaco (reflectancia ρ) o transparente (transmitancia τ), y se denominan colorímetros. Pero siempre es más interesante disponer desde el principio con el comportamiento óptico-espectral de cualquier tipo de material. A este respecto, todas las tecnologías ópticas utilizadas en la espectrometría se pueden ser clasificadas por su número de señales desde un mínimo de tres (uno por cada valor triestímulo) hasta un máximo de 471 (una por cada nanómetro de longitud de onda entre 360 nm y 830 nm). Un factor a tener en cuenta es si las propiedades del espectro son medidas directamente, estimadas o integradas. Cuando el

número de señales crece, un instrumento cambia de colorímetro a espectrómetro. Cuando medimos materiales el espectrómetro pasa a denominarse espectrofotómetro y cuando medimos fuentes usamos el termino espectrorradiómetro. Los colorímetros miden directamente las cantidades de color mientras que los espectrómetros calculan cantidades colorimétricas a partir de los datos espectrales. También es posible construir un instrumento que puede funcionar como un colorímetro o como un espectrómetro, pero tienen diferentes características espectrales como cualquier tipo de instrumento. Este tipo de instrumentos se llaman espectrómetros porque muestran el espectro en un modo abreviado. Antes de considerar esos diferentes tipos de instrumentos de medida del color tendremos que considerar las geometrías de medida, que es una consideración crítica para todos los tipos de instrumentos.

- Colorímetro: Instrumento usado para medir los valores triestímulo CIE-XYZ de un estímulo.
- Espectrómetro: Instrumento usado para medir una propiedad óptica específica en función de una longitud de onda.
- Espectrofotómetro: Es un espectrómetro que está diseñado para medir espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$ o transmitancia $\tau(\lambda)$.
- Espectrorradiómetro: Es un espectrómetro diseñado para medir espectros de radiancia y o irradiancia $S(\lambda)$.

GEOMETRÍAS DE MEDIDA DEL COLOR

Cuando la luz interactúa con un material puede producirse reflexión especular y difusa, transmisión regular o difusa y absorción [Hunt 1998; Schanda 2007; Völz 2002] (Figura 6). La proporción específica de cada una de estas componentes depende de las propiedades de la fuente de luz, del material y de su geometría de interacción. Cuando miramos un material coloreado uniformemente podemos observar su superficie coloreada y como la luz refleja sobre su superficie. Esta luz que se refleja es causa del brillo especular, de la textura, del brillo de definición de imagen, del lustre, etc. Dependiendo de las propiedades de difusión y de la direccionalidad de la fuente, de la posición de mirada y de los ángulos entre la fuente y la muestra y entre la muestra y el observador podemos acentuar o desenfatar el color de la superficie, la textura o el brillo. La relación entre cada componente, así como, el color de cada componente, nos dice si un material es pintado, plástico, textil, metal, etc. En la mayoría de programas gráficos tridimensionales podemos simular objetos de nuestra vida diaria variando el color y la proporción de esos tres parámetros [Cook 1982, Foley 1996; Waldman 2000].

Si queremos ser minuciosos, el color de un material debe estar basado en medidas de los espectros y datos colorimétricos los cuales se han recogido para todas las posiciones de la fuente, objeto y detector, cada uno variando independientemente en las tres dimensiones del espacio. Es lo que técnicamente se denomina *bidirectional reflectance distribution function* (BDRF, o BRDF), y es lo que describiría el comportamiento óptico y visual a nivel tridimensional de cualquier objeto [Dorsey, Rushmeier, Sillion 2007; Dutré, Bala, Bekaert 2006; Meyer, et al. 2001]. El número de medidas necesarias para cumplir este requisito puede ser asombroso, y se comentará con más calma más adelante. Pero asumiendo que muchas combinaciones de ángulos resultan ser la misma medida, el número de medidas necesario se reduce y se hace manejable para aplicaciones de investigación [Fairchild 1988, Arnold 1989, Feng 1993]. A partir de estos datos un objeto de color puede definirse para cualquier caso de la vida real de iluminación y condición de visión [Cook 1982, He 1991, Greenberg 1997]. Sin embargo, esos tipos de medida se convertirán en más comunes en el futuro, la mayoría de instrumentos diseñados para la medida del color tienen pocas geometrías estandarizadas.

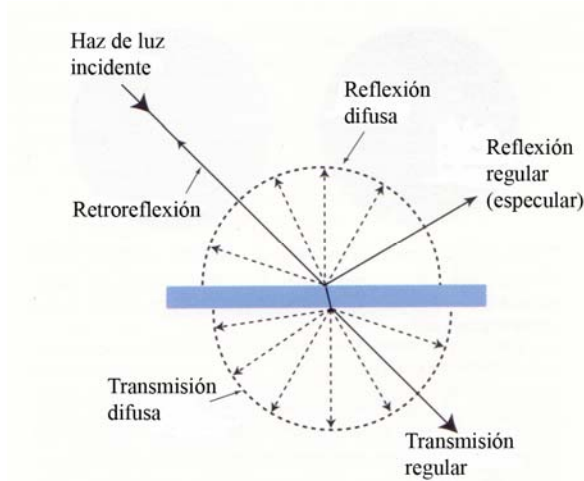


Figura 1.6: Esquema de los tipos de reflexión y transmisión en un material generalizado.

Durante 1931 la CIE definió el observador estándar, la fuente estándar y los iluminantes estándar, se propuso una geometría estándar con un iluminante a 45° de la normal y visión a lo largo de la normal. Debido a que el “color” de un objeto está ampliamente definido por su reflectancia difusa, un instrumento con esta geometría mediría directamente la reflectancia difusa. Al poco tiempo apareció otra geometría, aproximadamente 0° de iluminación y visión difusa. Para superficies muy mates las dos geometrías son equivalentes. Ambas geometrías fueron recomendadas por la CIE en 1931. De hecho, las cuatro geometrías, ya que la luz es reversible a través de cualquier sistema óptico, están especificadas por la CIE [CIE 15:2004; CIE 2006b; Schanda 2007] para medidas de reflectancia.

El primer par de geometrías denominado como $45^\circ/\text{normal}$ y $\text{normal}/45^\circ$, conocidas como geometrías bidireccionales (Figura 1.7). La denominación se corresponde con ángulo de *iluminación/visión*. El camino más simple para construir un instrumento que cumpla la especificación de este estándar es tener un haz de luz colimado iluminando una muestra.

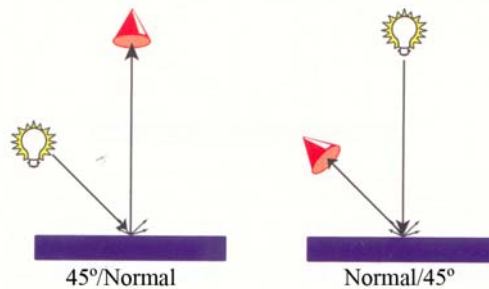


Figura 1.7: Ejemplos de geometrías bidireccionales.

El segundo par de geometrías se denomina *difusa/normal* y *normal/difusa* y se refieren al uso de esferas integradoras. Una esfera integradora es una esfera metálica hueca pintada por el interior con un material difusor altamente reflectivo (halón, sulfato de bario, etc), y las puede haber de tamaños muy diversos en función de sus aplicaciones (fotometría, colorimetría, etc) (Figura 1.8).

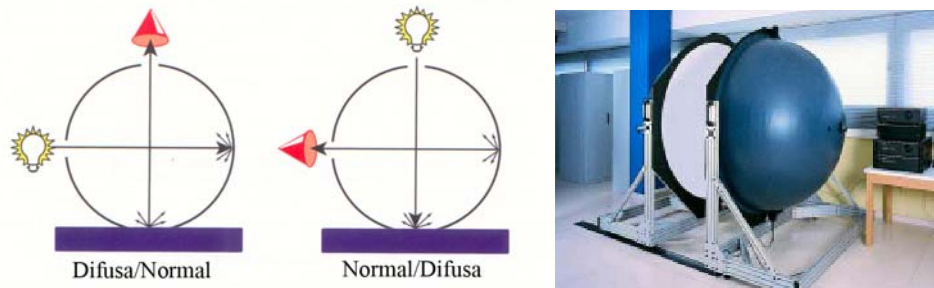


Figura 1.8: Izquierda: esquemas básicos de tipos de esfera integradora. Derecha: fotografía de una esfera integradora para aplicaciones en luminotecnia.

Las cuatro geometrías anteriores de la CIE fueron recomendadas en un periodo de tiempo donde la mayoría de materiales tenían el mismo color del sólido cuando los observábamos en un amplio rango de ángulos difusos. Hoy en día han aparecido un gran número de materiales que son gonio-cromáticos [Pfaff 2008; Pfaff, Reynders 1999; Wissling 2006], también denominados materiales de efecto óptico, y que cambian su color en función de la geometría de iluminación y de la posición del observador humano. Así, por ejemplo, las pinturas que contiene pigmentos metalizados y/o perlados (nacarados) son ejemplos típicos, sobre todo en la moda de la personalización la pintura automovilística [Maile, Pfaff, Reynders 2005; Streitberger, Dössel 2008]. Así, y como preámbulo del núcleo principal de esta memoria, Rodríguez en 1990 [Berns 2000] realizó ya un análisis de datos gonio-fotométricos y gonio-espectrofotométricos en el cual las muestras fueron iluminadas a 45° de la normal y observadas en todos los ángulos del mismo plano observándose un gran efecto en los valores colorimétricos en función del ángulo de visión. Además, los efectos no fueron lineales; la curvatura específica depende de la composición de la capa de pintura y cómo fue aplicada. Un ejemplo se puede ver en la Figura 1.9 donde la claridad L^* está representada en función del ángulo de visión. El camino más simple, por tanto, para caracterizar este tipo de no linealidad óptica y visual requiere de un mínimo de tres medidas angulares ampliamente espaciadas.

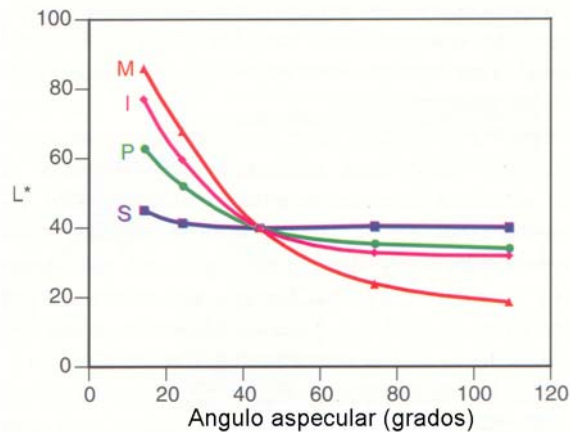


Figura 1.9: Claridad L^* en función del ángulo especular de visión para cuatro acabados: sólido (línea azul), metálico (línea roja), perlado (línea verde) e interferencia (línea magenta). Los datos han sido movidos para que coincidan en el ángulo especular de 45° .

Cuando observamos visualmente materiales gonio-cromáticos podemos ver tres colores dominantes denominados como: *especular cercano*, *face* y *flop* [Berns 2000]. El color especular cercano se puede observar cuando vemos una muestra con un ángulo muy cercano al especular. Está mayoritariamente influenciado por las escamas metálicas o por los pigmentos de interferencia, siempre tendrá una pequeña influencia del color convencional. Cuando nos

acercamos al ángulo especular destacan las propiedades del recubrimiento de la superficie y el brillo de definición de imagen que influyen en el color especular cercano. El color *face* se observa cuando vemos la muestra en un ángulo difuso convencional como es a lo largo de la normal y para un ángulo de iluminación de 45° y está en su mayoría influenciado por el color convencional. El color *flop* se observa cuando miramos una muestra en la dirección opuesta a la del ángulo especular y está influenciado por los pigmentos convencionales (causan reflexiones difusas) y por las escamas metálicas o pigmentos de interferencia que también contribuyen a la reflexión difusa. A medida que aumentamos el ángulo *flop* con respecto al ángulo especular la dispersión debida a las escamas metálicas o a los pigmentos de interferencia adquieren una mayor influencia sobre el color *flop*. La convención tradicional utilizada para especificar cada ángulo está basada en el ángulo aspecular, ángulo medido a partir del ángulo especular (Figura 1.10). Por tanto, para ángulos aspeculares “cercanos” al especular entre 15° y 25° , ángulos aspeculares *face* entre 45° y 60° y ángulos aspeculares *flop* entre 75° y 110° .

- **Ángulo aspecular:** ángulo de visión medido a partir del ángulo especular (ASTM E 284).
- **Ángulo especular cercano:** ángulo aspecular de visión de un material cercano al ángulo especular, típicamente menor de 25° (ASTM E 284).
- **Ángulo face:** ángulo aspecular de visión cercano a la normal de la superficie de la muestra con una iluminación cercana a 45° o cuando los ángulos de iluminación y visión se intercambian (ASTM E 284).
- **Ángulo flop:** es el ángulo aspecular de visión de un material lejano al ángulo especular, típicamente 70° o más (ASTM E 284).

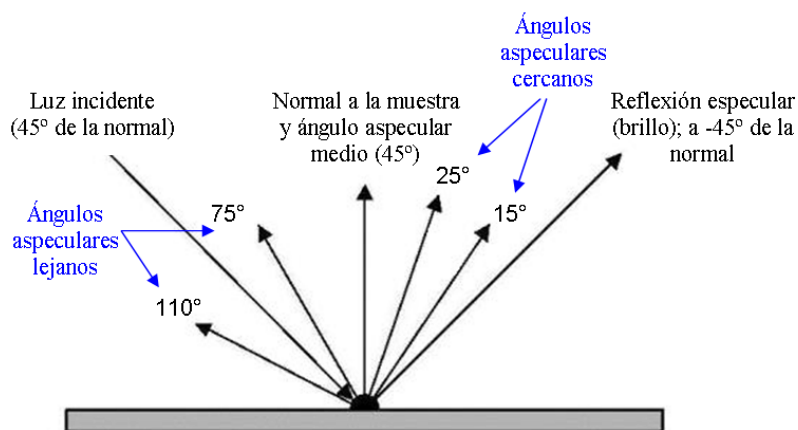


Figura 1.10: Esquema donde se describe los ángulos especulares cercanos, face (alrededor de la normal) y flop (lejanos) partiendo de una incidencia luminosa a 45° deg.

La selección de tres ángulos, uno de cada categoría, sigue en gran medida las mismas consideraciones que en la selección de una geometría CIE: ¿es la medida de un color o de un colorante?. ¿Hay algunas geometrías sensibles a las propiedades de la superficie y a las propiedades espaciales que causen una repetibilidad pobre?. Al desarrollarse las medidas multiángulo ha surgido la necesidad de una industria que asegure la calidad de las medidas y relacione las medidas con lo que vemos. Así, a lo largo de la década de los 90 y principios de este siglo, se convino desde Estados Unidos y Alemania varios ángulos especulares de medida. Así, en Estados Unidos, la norma ASTM nos recomienda los ángulos aspeculares de 15° , 45° y 110° , y por otro lado en Alemania la norma DIN nos recomienda los ángulos aspeculares de 25° , 45° y 75° . Esto dio un auge tremendo a la empresa X-Rite, que diseñó y fabricó un espectrofotómetro direccional, el X-Rite MA68II, con las 5 geometrías de ASTM y DIN para acaparar el mercado de la caracterización goniocromática, sobre todo en el sector automovilístico, a pesar de competidores como Konica Minolta con su modelo alternativo CM-512m3. Pero, la recomendación general es que se proceda siempre con precaución y que nos

preparemos cuando realicemos nuestros experimentos. A este respecto, y desde hace solamente menos de 5 años, como veremos en una sección posterior, han aparecido nuevos espectrofotómetros direccionales, o mejor dicho multi-gonio-espectrofotómetros, con más de 3 geometrías de medida iluminación/observación.

SELECCIÓN DEL MEJOR INSTRUMENTO DE MEDIDA DEL COLOR

Antes de elegir un instrumento para la medida del color tendremos que tener en cuenta una serie de factores, siempre orientado al uso/aplicación final. Primero necesitaremos saber si son necesarios los datos espectrales. Si todos los estímulos que vamos a medir tienen las mismas componentes entonces se pueden utilizar colorímetros y sistemas de captura de imágenes. Este proceso implica el control de las medidas. Además, los dispositivos de medida de materiales están diseñados para una combinación de un iluminante CIE estándar, la mayoría de veces un iluminante CIE A o D65 y un observador, el observador estándar CIE 1931. Siguiendo estas restricciones los equipos que no presenten datos espectrales serán los apropiados para la medida del color y se utilizarán en la caracterización colorimétrica de pantallas.

Las medidas requerirán de datos espectrales cuando necesitemos información sobre la consistencia de las materias primas debido a posibles problemas de metamerismo (par de colores que parecen iguales bajo una fuente de luz, pero diferentes bajo otra fuente luminosa distinta) o cuando vayamos a utilizar una fuente de iluminación con una distribución espectral diferente ya que necesitamos calcular los nuevos datos colorimétricos. Esta última observación es de gran ayuda cuando se quiere mejorar la correlación entre el instrumental y la medida visual. La siguiente decisión será la elección de la geometría, que ya hemos tratado anteriormente, y a partir de aquí otros aspectos como: medidas de con contacto o a distancia, rapidez en la medida, nivel de iluminación, versatilidad, obtención de magnitudes radiométricas, exactitud y precisión en medidas absolutas o relativas, etc. Así, por ejemplo, como veremos más adelante, la precisión y exactitud será un tema prioritario a tratar en esta memoria de investigación. Pero previo a eso, y para acabar esta sección describiremos superficialmente los espectrofotómetros y colorímetros, sus ventajas e inconvenientes.

Espectrofotómetros

Los espectrofotómetros son instrumentos que miden la reflectancia o la transmitancia de materiales en función de la longitud de onda. Los instrumentos diseñados especialmente para la medida del color [CIE 130:1998; Hunt 1998] sólo trabajan en la región del espectro visible, entre 380 y 780 nm, ampliándose únicamente en algunos casos a 360 y 830 nm, con un intervalo de banda espectral que suele variar entre 1, 2, 5 y 10 nm.

Los componentes principales de todos los espectrofotómetros para la medida del color son una fuente de radiación óptica, un sistema óptico que define las condiciones geométricas de las medidas, un dispersor de la luz, un detector y un sistema de procesamiento de señales que convierte la luz en una señal adecuada para su análisis.

El diseño del instrumento estará determinado por las propiedades físicas de las muestras que van a ser medidas. Las características de absorción y dispersión de los colorantes llevan a una variación lenta de reflectancias y transmitancias en función de la longitud de onda en el espectro visible; esto afecta al diseño de la dispersión y al sistema de detección y de procesamiento de señales. Además, a causa de que nuestro sistema visual es un excelente detector del cero el instrumento deberá de ser como mínimo tan sensible detectando pequeñas diferencias de color como un observador.

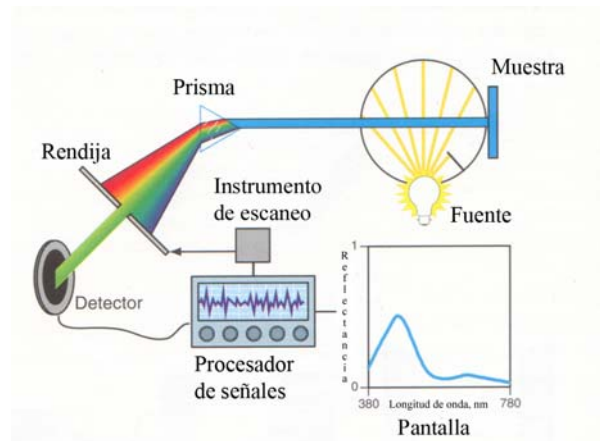


Figura 1.11: Esquemas básicos de los componentes de un espectrofotómetro.

La reflectancia y la transmitancia espectral son ambas fracciones comparadas con la luz incidente para cada longitud de onda. Por consiguiente, cualquier fuente de luz con suficiente potencia sobre el espectro visible puede ser usada para espectrofotometría. Sin embargo, cuando una muestra es fluorescente, las propiedades del espectro de la fuente de luz afectan el valor de la medida final. Por tanto, la fuente de luz en un espectrofotómetro ideal debe ser idéntica a la luz del entorno de visión de la muestra. Debido a que esta suposición es impracticable la mayoría de instrumentos utilizan fuentes que intentan igualar las características del espectro D65 entre 300 y 780 nm. Ya que, el iluminante D65 no puede ser prácticamente realizado en cualquier cabina de luz, esta práctica ha dado pobres correlaciones entre medidas instrumentales y visuales de materiales fluorescentes. Es importante igualar la región ultravioleta ya que es la región de excitación para agentes blanqueadores fluorescentes. Comúnmente las fuentes incluyen una lámpara incandescente (halógeno de tungsteno) y una lámpara de xenón pulsada. Se utilizan filtros para ajustar sus propiedades espectrales para simular los del iluminante D65.

Utilizando una de las geometrías de la CIE la luz interactúa con la muestra produciendo reflectancia. Esta luz incide en el sistema de dispersión. Históricamente se utilizaba un prisma como sistema de dispersión. El espectro resultante es escaneado a lo largo de una rendija de salida dando luz monocromática. Hoy en día la mayoría de espectrofotómetros utilizan rendijas de difracción. Pasando una rendija de luz a través de muchas, a veces cientos por milímetro de, líneas en poco espacio rayadas en un vidrio la luz se difracta una pequeña cantidad dependiendo de su longitud de onda. Muchos instrumentos utilizan rendijas de difracción holográficas cóncavas que dispersan y focalizan al mismo tiempo la luz incidente.

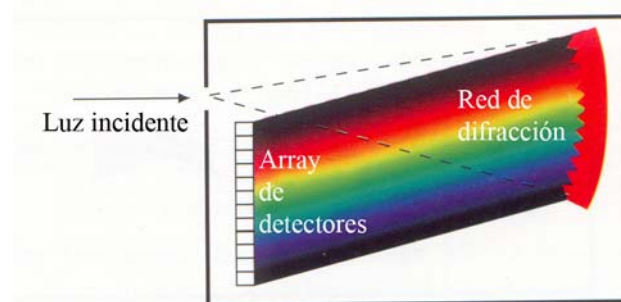


Figura 1.12: Sistema de dispersión y detección combinados en uno solo para los actuales espectrofotómetros.

Durante los años 70 los sistemas de escaneo que convierten la energía para cada longitud de onda en señal eléctrica fueron eliminados y sustituidos por un sistema o array de fotodiodos de silicio. De este modo, la luz dispersada se focaliza directamente sobre el array disminuyendo el tiempo de medida y la complejidad del instrumento. La mayoría de los espectrofotómetros de hoy en día emplean esta combinación de elemento dispersor y líneas de fotodetectores o array. El número de elementos del array puede variar de 16 a varios

centenares. Aumentando el número de elementos lleva a un aumento de la resolución de la longitud de onda y se simplifica la técnica de calibrado de la escala de longitudes de onda.

La señal eléctrica es amplificada, digitalizada y procesada numéricamente dando el factor de reflectancia espectral con muestreo en la longitud de onda a incrementos de ancho de banda uniforme. Para la mayoría de aplicaciones un muestreo y ancho de banda de 10 nm son suficientes para analizar la información espectral. Si el único objetivo de las medidas espectrales es el cálculo de las coordenadas colorimétricas con un ancho de banda de 20 nm será suficiente. Y a partir de aquí se calculan los valores triestímulo a partir de los datos espectrales usando el método recomendado por la norma ASTM 0308-06. Aunque las fuentes de luz en los espectrofotómetros que han sido optimizadas para la medida del color intentan simular el iluminante D65 esto no significa que los valores colorimétricos puedan solamente ser calculados para el D65. Como la reflectancia espectral es un cociente la distribución de energía de la fuente de luz del espectrofotómetro, ésta puede ser factorizada. Por tanto, podremos calcular las coordenadas X , Y , Z o L^* , a^* , b^* para cada iluminante que nos interese a partir de la curva de reflectancia espectral. Debido a que nuestro objetivo es correlacionar las medidas con lo que vemos los pesos de los valores triestímulo deben de estar basados en la actual distribución espectral de una cabina de visión o que la iluminación haya sido acordada mutuamente entre el comprador y el vendedor. En el caso específico de muestras fluorescentes los datos espectrales tendrán algo de error en comparación a los datos que resultan del uso de un iluminante particular de interés. Para la mayoría de aplicaciones es más importante tener resultados y procedimientos de cálculo consistentes que considerar la fluorescencia exactamente.

Colorímetros

Los colorímetros son instrumentos que directamente miden los valores triestímulo CIE-XYZ y por ende las coordenadas cromáticas CIE-xy, CIELAB, etc. En particular, la luz se recolecta simultáneamente en tres sistemas de detección cada uno con sensibilidades espectrales iguales a las funciones de igualación del color de un observador estándar CIE específico. Esto es, la respuesta de un sistema de detección a una luz incidente es idéntica a un observador estándar. Casi todos los colorímetros están diseñados para igualar las funciones del observador estándar CIE-1931 XYZ, con una geometría estándar 45/0, aunque el reto es técnicamente complicado y presentan siempre problemas de exactitud con respecto los espectrofotómetros, y tampoco nunca detectaran el metamerismo. Por tanto, en los últimos años han aparecido estudios orientados a la conversión de cámaras digitales, o incluso densitómetros usados en artes gráficas, con curvas de sensibilidad espectral diferentes a las funciones de igualación CIE, para convertirlos mediante algoritmos matemáticos y colorimétricos en colorímetros [Martínez-Verdú, Pujol, Capilla 2003]. No obstante, en los diez últimos años se han popularizado muchísimo los espectrofotómetros portátiles, por su relación calidad/precio, en comparación con los colorímetros. Últimamente, tan sólo hace aproximadamente cinco años, se ha encontrado un punto de convergencia a nivel instrumental entre espectrofotómetros y colorímetros con la aparición en el mercado de cámaras multi-espectrales [Landgrebe 2003; Van der Meer, de Jong 2002], las cuales permiten registrar simultáneamente toda una escena, píxel a píxel, y sin contacto, la curva de reflectancia espectral asociada al área proyectada (Figura 1.13).

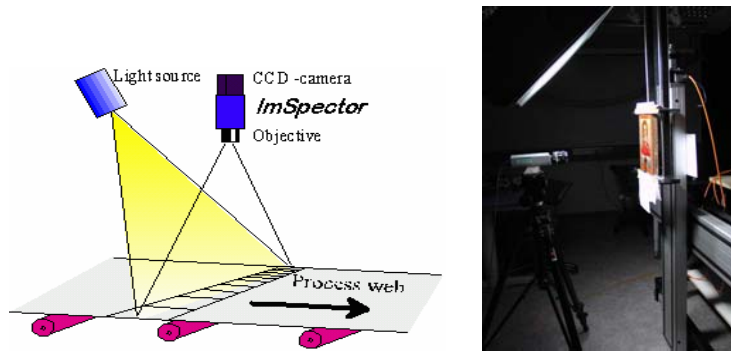


Figura 1.13: Ejemplos de aplicaciones de las cámaras multispectrales (izquierda: en una cadena de control; derecha: para una obra de arte).

1.2. INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DEL COLOR

El objetivo de una medida es determinar el valor del mensurando, es decir, el valor de la magnitud específica que se mide. Por lo tanto, una medida ha de empezar con la especificación apropiada del mensurando y ha de continuar con la especificación del método de medida y del procedimiento de medida y acabará con un resultado para el mensurando. La especificación apropiada del mensurando conlleva, si ha lugar, establecer la ecuación o función que relaciona el mensurando con otras variables o mensurandos, que en este caso se llaman de entrada. En general, el resultado de una medida es únicamente una aproximación o estimación del valor verdadero del mensurando, porque tanto los métodos de medida como los procedimientos presentan imperfecciones, y, por lo tanto, la medida no estará acabada si el resultado no va acompañado de un número que indique la calidad de la estimación; es decir, de un número que indique, con una probabilidad determinada, los límites en los que se puede encontrar el verdadero valor del mensurando. Este número es el que se conoce como incertidumbre de la medida y su cálculo obedece a ciertas reglas que se presentan en esta sección, y que se adaptarán a la Ciencia y Tecnología del Color.

Las reglas que se aplican para el cálculo de incertidumbres dependen de la naturaleza de las mismas: aleatorias o sistemáticas, y del conocimiento que se tenga de ellas o de la capacidad de evaluarlas directamente. Por tanto, decimos que conocemos el valor de una magnitud dada, en la medida en que conocemos sus errores. En ciencia consideramos que la medición de una magnitud con un cierto error no significa que se haya cometido una equivocación o que se haya realizado una mala medida. Con la indicación del error de medida expresamos, de forma cuantitativa y lo más precisamente posible, las limitaciones de nuestro proceso de medida en la determinación de la magnitud medida.

En este sentido, error hace referencia a aquello en lo que está mal el resultado en relación con el verdadero valor. Es un concepto idealizado y no puede ser conocido en muchas ocasiones. Puede ser de naturaleza aleatoria y sistemática. El error de naturaleza aleatoria, aunque no conocido, puede ser disminuido aumentando el número de determinaciones de la medida. El sistemático no puede ser eliminado pero sí minimizado o reducido si se identifican las causas que lo producen y su efecto sobre la medida.

En consecuencia, el término incertidumbre hace referencia a la falta de conocimiento exacto del valor del mensurando. La incertidumbre indica el intervalo en el que se puede encontrar el verdadero valor con una cierta probabilidad. La incertidumbre también puede ser de naturaleza aleatoria o sistemática. La incertidumbre aleatoria se puede disminuir aumentando el número de determinaciones de la medida, mientras que la sistemática, no. Ésta última sólo puede ser minimizada o eliminada si se identifica la causa que lo produce y el efecto que tiene sobre la medida.

FUENTES DE INCERTIDUMBRE

En la práctica hay muchas fuentes de incertidumbre y éste es uno de los problemas que se plantean en la evaluación de la misma, incluso en la medida del color, en espectrofotometría. A modo de guía, se puede decir que todas o casi todas ellas se encuentran dentro de alguna de las siguientes categorías generales:

- Definición incompleta del mensurando.
- Realización imperfecta de la definición del mensurando.
- Muestreo: la medida puede que no sea representativa del mensurando definido.
- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales en el procedimiento de medida o medida imperfecta de las condiciones ambientales.
- Desviación sistemática del operario en la lectura de instrumentos analógicos (*bias*).
- Resolución del instrumento o umbral de discriminación.
- Valores asignados a los patrones de medida o a materiales de referencia.
- Valores de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usados en el algoritmo de reducción de los datos.
- Aproximaciones, hipótesis y asunciones incorporadas al procedimiento y al método de medida.
- Variaciones en observaciones repetidas del mensurando bajo condiciones aparentemente idénticas.

Todas estas fuentes no son independientes necesariamente y, por supuesto, un efecto sistemático indeterminado no puede ser tenido en cuenta en la evaluación de la incertidumbre del resultado de una medida, pero contribuye a su error.

Esta clasificación es útil para que el usuario sepa los tipos de cuestiones a las que hay que mirar para poder establecer la lista más completa posible de las fuentes de incertidumbre que afectan a su proceso de medida concreto. Pero para el cálculo de incertidumbres es mejor acudir a la clasificación por su naturaleza: aleatoria o sistemática.

INCERTIDUMBRES ALEATORIAS

Surgen del ruido presente en el sistema de medida y su efecto es que los resultados se dispersan en torno al verdadero valor. Si el ruido es realmente aleatorio, el valor verdadero vendrá dado por el valor medio de la distribución de probabilidad. En la mayor parte de las medidas ópticas los resultados de la medida se distribuyen de acuerdo con una campana de Gauss o distribución normal (Figura 1.14).

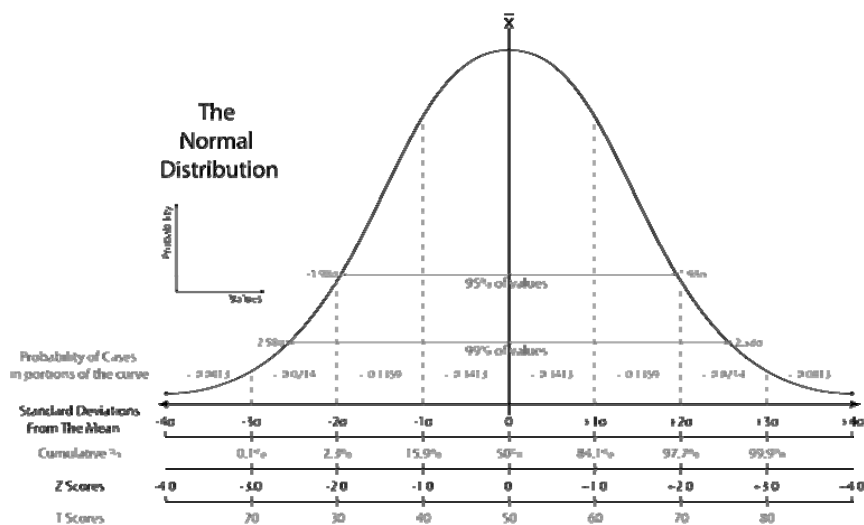


Figura 1.14: Distribución normal.

INCERTIDUMBRES SISTEMÁTICAS

Son mucho más difíciles de evaluar que las aleatorias, porque son difíciles de descubrir e identificar en muchas ocasiones. Cuando se detecta un error sistemático, éste puede ser eliminado o minimizado rediseñando el proceso y el método de medida, o cuantificado y corregido una vez realizado el cálculo posterior. En este caso se presentará una incertidumbre en el tamaño de la corrección, que será una incertidumbre sistemática.

La presencia de errores sistemáticos no es extraña incluso en las medidas realizadas de la forma más cuidadosa, bien porque no han sido considerados, bien porque su influencia no está bien determinada y no es posible hacer una corrección. En cualquier caso, se tiene una incertidumbre sistemática.

La evaluación de las incertidumbres sistemáticas se basa fundamentalmente en la experiencia pasada y en el conocimiento de resultados obtenidos para el mismo mensurando utilizando diferentes técnicas. Por este motivo, las comparaciones entre laboratorios juegan un papel muy importante en la identificación de causas inesperadas de errores sistemáticos.

Debido a su naturaleza, las incertidumbres sistemáticas son difíciles de tratar estadísticamente. No es posible calcular intervalos de confianza directamente, sino que por el contrario, deben ser estimados.

1.2.1. Errores aleatorios y sistemáticos en espectrofotometría

Todos los cálculos de coordenadas colorimétricas se derivan de los valores triestímulos CIE-XYZ que se calculan a partir de la sumatoria de los productos de las funciones de mezcla y la distribución espectral de la luz emitida por el objeto de color o fuente de luz.

Los valores triestímulo se pueden obtener de dos formas: evaluando la luz emitida por los objetos con un instrumento que responda igual que uno de los observadores patrones o bien evaluando la luz emitida por el objeto y calculando los valores triestímulo a partir de las funciones espectrales de los observadores. Esta segunda, a su vez, se puede llevar a cabo de dos formas también: midiendo la radiancia del objeto o midiendo la magnitud espectrofotométrica de interés (transmitancia o reflectancia) y calculando luego la radiancia del mismo para el iluminante en cuestión, ya sea real o no.

Las fuentes de error e incertidumbre que afectan a las medidas espectrofotométricas dependen de la magnitud que se mida [Berns 2000; Berns, Reniff 1997; Cheng, Xin, Sin 2004; Early, Nadal 2004; Gardner 2000; Ladson, Fairman 2005; Moahmmadi, Berns 2006; Schanda 2007]. Las que afectan a todos los instrumentos son:

- Exactitud fotométrica. Hace referencia a la linealidad del sistema de detección, a las posibles inter-reflexiones y a la configuración geométrica del haz de medida.
- Señal de oscuridad.
- Error e incertidumbre de longitud de onda.
- Ancho de banda [Ohno 2005].
- Uniformidad de la muestra.
- Ruido y sensibilidad.
- Luz esparcida.
- Termocromatismo [Fairman, Hemmendinger 1998; Hiltunen, et al. 2002].

En los instrumentos en los que el análisis espectral se lleva a cabo con un sistema de barrido, hay que añadir a las anteriores: velocidad de barrido y constante de tiempo. Las dos están relacionadas y una influye en la otra.

En aquellos instrumentos en los que la medida se hace con respecto a un patrón (factores de reflectancia), hay que añadir a las anteriores: incertidumbre del patrón de medida [Campos, Pons, Martin 2005; Ingleson, Brill 2006].

En aquellos instrumentos en los que la iluminación no se hace espectralmente hay que añadir como fuente de error e incertidumbre la posible fluorescencia de la muestra [Mutanen, Jaaskelainen, Parkkinen 2005; Pons, Campos 2004].

Además de los errores que afectan a la medida de la magnitud radiométrica o espectrofotométrica, el cálculo de los valores triestímulo puede ir afectado de otro tipo de errores:

- Ancho de banda. La ecuación de los valores triestímulo está definida para un ancho de banda de 1 nm; es decir, los iluminantes y observadores están definidos para ese ancho de banda. Cuando los valores radiométricos no se obtienen con ese ancho de banda, hay que corregirlos. En la práctica, anchos de banda menores que 5 nm no suelen producir errores apreciables.
- Paso de integración. El cálculo de los valores triestímulo ha de realizarse con un paso de integración o sumación de 1 nm, por definición. Si no se usa este paso, también hay error. En la práctica se puede usar un paso de hasta 5 nm sin que se produzca error [Li 2008].
- Truncación. El intervalo espectral sobre el que se debe calcular los valores triestímulo es el comprendido entre 380 y 780 nm. En ocasiones se calculan en intervalos más cortos, produciéndose el correspondiente error. Suelen encontrarse intervalos como 400-700, 400-720, 400-750.

De aquí en adelante, se utilizará siempre el término incertidumbre y todo lo que se indique hará referencia a ese concepto, pues es el que debe acompañar al resultado de una medida.

EXACTITUD Y PRECISIÓN

Exactitud y precisión son los otros dos términos que también se utilizan en Metrología y que a veces se confunden (Figura 1.15). La exactitud de la medida es la diferencia entre el valor asignado al mensurando y su valor verdadero. Éste es otro concepto ideal, imposible de conocer y, por este motivo, en la práctica, el término exactitud se asimila con el valor de la incertidumbre del patrón de medida utilizado, que debe ser el límite inferior de incertidumbre de ese método y procedimiento de medida, o bien con el menor valor de incertidumbre alcanzable con ese método. Precisión, hace referencia a la capacidad de “afinar” en el resultado de la medida. Tiene en cuenta todos los “ruidos” presentes en el proceso de medida: repetibilidad del procedimiento, estabilidad temporal de los instrumentos, ruidos de los sensores de medida, etc. Si el resultado de una medida es siempre el mismo, la medida será muy precisa. Por tanto, la precisión es una parte de la incertidumbre final de la medida.

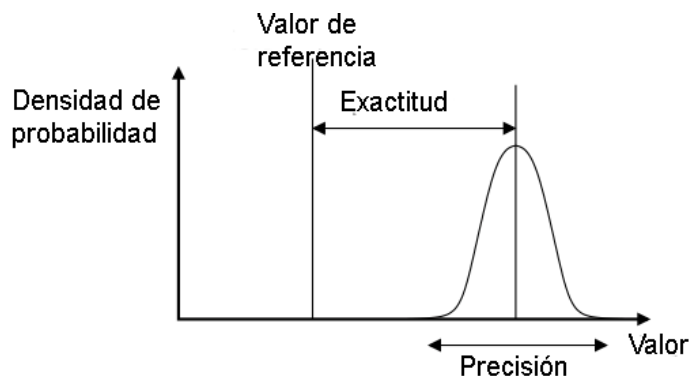


Figura 1.15: Esquema que diferencia entre exactitud y precisión.

Lanzando dardos a una diana es un buen ejemplo para explicar la precisión y la exactitud (Figura 1.16). La dispersión de los dardos en la diana describe la precisión. A medida que el “grupo” se hace más pequeño aumenta la precisión. El promedio del grupo comparado con el centro de la diana describe la exactitud. Cuanto más cerca esté el grupo al centro de la diana mayor será la exactitud. A menudo es más fácil aumentar la exactitud que la precisión. Un ajuste visual puede corregir la exactitud. Para aumentar la precisión tendremos que utilizar un procedimiento diferente o más práctico al lanzamiento. Un análisis exhaustivo será necesario para determinar la causa de la falta de precisión. Los instrumentos presentan las cuatro

combinaciones de precisión y exactitud. Estadísticamente, una falta de precisión es principalmente debida a errores aleatorios y una falta de exactitud es principalmente debida a errores sistemáticos, a veces llamados errores *bias*.

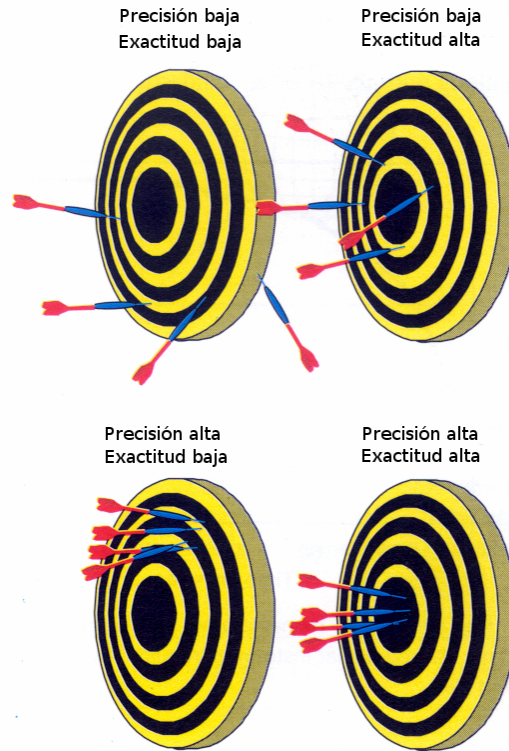


Figura 1.16: Esquema de combinaciones entre exactitud (error sistemático) y precisión (error aleatorio).

CALIBRACIÓN Y VERIFICACIÓN

El primer paso en el uso de un instrumento de medida del color es ponerlo en marcha y dejarlo suficiente tiempo para que se estabilice. A continuación calibraremos el instrumento. La calibración es un proceso de ajuste de un instrumento de tal forma que sus lecturas reproducen una escala nacional o internacional de medida. La verificación es el proceso de calcular precisamente y exactamente la habilidad que tiene un instrumento para reproducir escalas de medida nacional o internacional.

El primer ajuste será el ajuste de la escala fotométrica [CIE 130:1998]. Usando el factor de reflectancia como ejemplo, si un instrumento presenta un valor del 100 % (o $Y = 100$), la muestra tiene una reflectancia igual a la de un reflector difusor perfecto. Esta relación se mantiene a lo largo de toda la escala (100 %, 90 %, ..., 10 %, 0 %). Para calibrar la escala fotométrica se utilizan dos estándares de transferencia, el blanco y el negro. La placa blanca viene suministrada con cada instrumento y se utiliza para ajustar la escala cercana a un factor de reflectancia del 100 %. Para transferir la escala fotométrica a un factor de reflectancia del 0 % se utiliza una placa negra brillante para geometrías bidireccionales o una trampa de luz para geometrías de esfera integradora. Algunos fabricantes de instrumentos necesitan que el usuario sitúe el instrumento en una habitación oscura para ajustar el factor de reflectancia al 0 %. La siguiente ecuación representa el procedimiento de calibrado cuando la señal S de ambos materiales se utilizan junto a los datos calibrados del blanco proporcionados por el fabricante.

$$R_{\lambda}(\theta_i, \theta_o) = \left(\frac{S_{\lambda, \text{muestra}} - S_{\lambda, \text{fondo}}}{S_{\lambda, \text{blanco}} - S_{\lambda, \text{fondo}}} \right) \cdot R_{\lambda, \text{blanco}} \quad (1.15)$$

donde:

λ es la longitud de onda seleccionada en el instrumento

θ_i ángulo de incidencia

θ_o ángulo de observación

$S_{\lambda,muestra}$ lectura de la muestra, señal medida de la muestra.

$S_{\lambda,blanco}$ lectura del estándar.

$S_{\lambda,fondo}$ lectura del ruido de fondo (trampa de luz).

$R_{\lambda,blanco}$ factor de reflectancia para el estándar.

R_{λ} factor de reflectancia de la muestra. Sobre esta medida si se puede influir para calibrar el instrumento.

Ya que los espectrofotómetros miden reflectancia o transmitancia como una función de la longitud de onda, la mayoría de fabricantes de instrumentos no requieren de un procedimiento de calibrado de la longitud de onda porque con la llegada de sistemas combinados de dispersión y detección y la eliminación de las partes móviles las escalas de longitud de onda no estarán normalmente calibradas. Algunos instrumentos tienen estándares de transferencia internos como son el cristal de didymium o una fuente auxiliar con estructura lineal. Una colección grande de detectores pueden ser “sintonizados finamente” reasignando la longitud de onda de cada elemento usando software.

Igualmente de importante a la calibración es la verificación validando la habilidad que posee un instrumento para transferir sus escalas con niveles aceptables de precisión y exactitud. Aunque el fabricante del instrumento proporcione documentación sobre su trazabilidad es responsabilidad del usuario verificar que el instrumento rinde aceptablemente. Para el calibrado y el verificado se utilizan las mismas técnicas. La clave que diferencia el calibrado de la verificación es la diferencia en los materiales que deben ser usados. El calibrado de la escala fotométrica usando una placa blanca midiendo su factor de reflectancia o sus coordenadas colorimétricas no es verificación.

ANÁLISIS DE LA PRECISIÓN

La ASTM E2214 (2008) define un grupo de métodos a través de los cuales se evalúa el rendimiento de los instrumentos de la medida del color. La precisión está dividida en repetibilidad y reproducibilidad:

- **Repetibilidad:** es la capacidad que tiene un instrumento para repetir idénticas medidas de la misma muestra del lote o una muestra tomada aleatoriamente de un conjunto, llevadas a cabo en un simple laboratorio, con el mismo método de medida, operador e instrumento de medida, con repetición a lo largo de un periodo de tiempo especificado. La repetibilidad puede ser cuantificada en términos de tiempo corto, medio y largo entre medidas. Estos tipos de repetibilidad están tomados en segundos o minutos (corto); horas (medio); y días, semanas o más largos (largo). Intuitivamente, la repetibilidad puede ser interpretada como el grado por el cual un instrumento toma medidas autoconsistentes.
- **Reproducibilidad:** es la capacidad que tiene un instrumento de realizar sucesivas medidas en concordancia con los resultados de la medida de la misma muestra de prueba pero cambiando las condiciones del operador, instrumento de medida, laboratorio o tiempo. El significado intuitivo de la reproducibilidad es el grado por el cual un instrumento toma medidas consistentes incluso cuando las condiciones cambian ligeramente. Los cambios en las condiciones deben estar especificados en la norma ASTM citada.

El camino más sencillo para evaluar la repetibilidad y la reproducibilidad es aplicar su dependencia con el teorema del límite central en el cual una serie de eventos forma una distribución normal. En este caso, la desviación estándar cuantifica la precisión. Las medidas de color pueden ser espectrales o colorimétricas. Para datos espectrales habrá un máximo de 401 desviaciones estándar correspondientes al intervalo de longitudes de 380-780 nm, el rango de longitudes de onda del observador estándar definidas por la CIE. Por ello podremos evaluar

solamente unas pocas longitudes de onda, en la parte de longitudes de onda corta, en la parte de longitudes de onda larga y en la parte central. Los dos extremos de la escala de medida tienden a exhibir una precisión más pobre. Sin embargo, la reflectancia (o transmitancia) no es una escala visual uniforme y es difícil relacionar la precisión espectral con tolerancias visuales o instrumentales.

Muchos estudios evalúan un grupo de muestras de cerámica. La norma ASTM E2214-08 especifica algunos métodos para analizar las medidas de repetibilidad y una conclusión importante es que los cálculos de diferencias de color tradicionales (ej. ΔE_{ab}^* y todos sus derivados univariantes) no se distribuyen aleatoriamente como variables normales. Por tanto, estadísticas como son la varianza y desviación estándar, a menudo aplicadas a diferencias de color no son estrictamente apropiadas. La norma ASTM E2214-08 especifica también las métricas univariantes y multivariantes. La mayoría de métricas de evaluación del color tradicionales son univariantes [Burns, Berns 1997; Gardner 2000]. Para poder aplicar todas estas métricas un instrumento debe de ser capaz de proporcionar espectros de reflectancia. El análisis multivariante se utiliza cuando se comparan diferencias de dos o más variables. En esta situación los análisis de significación no se pueden aplicar a cada una de las variables por separado debido a que las probabilidades asociadas con el análisis univariante no son aplicables. Si las variables están correlacionadas sus probabilidades están mucho más afectadas.

Métodos multivariantes

Como el nombre indica, descriptores multivariantes son los que dan más de un único valor. El análisis multivariante se utiliza cuando se evalúan diferencias de dos o más variables, de capital importancia cuando se trata de la Colorimetría [Völz 2002; Wyble, Rich 2007ab]. A menudo, se aplican métricas univariantes simples simultáneamente a partes del espectro de reflectancia o a las tres dimensiones de un particular espacio de color. Nosotros empezaremos con la varianza y la desviación estándar; parámetros importantes y fundamentales de cualquier grupo de datos. La definición genérica de la varianza s^2 y desviación estándar σ son las siguientes:

$$\text{var}(q) = s_q^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2 \quad (1.16)$$

$$\sigma_q \approx \sqrt{s_q^2} = \sqrt{\text{var}(q)} \quad (1.17)$$

donde q es el grupo de n puntos de datos con un promedio de \bar{q} . Por tanto la métrica univariante de dos veces la desviación estándar de la reflectancia puede ser calculada como

$$\Delta R_{\lambda, 2\sigma} = 2\sqrt{\text{var}(R_\lambda)} = 2\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_{\lambda,i} - \bar{R}_\lambda)^2} \quad (1.18)$$

donde $R_{\lambda,i}$ y \bar{R}_λ son el factor de reflectancia del objeto y su promedio ambos a la longitud de onda λ . Una métrica multivariante similar puede ser calculada aplicando la ecuación (1.18) para unas determinadas longitudes de onda específicas. Para el rango espectral [400,780] nm elegimos $\lambda = 440, 560$ y 660 nm. Deberíamos de calcular los tres valores para entender el rendimiento del instrumento a lo largo de su espectro. Si los factores de reflectancia no están disponibles estos cálculos pueden hacerse usando los valores triestímulo XYZ:

$$\Delta X_{2\sigma} = 2\sqrt{\text{var}(X)}, \quad \Delta Y_{2\sigma} = 2\sqrt{\text{var}(Y)}, \quad \Delta Z_{2\sigma} = 2\sqrt{\text{var}(Z)}, \quad (1.19)$$

basándonos en los valores $\Delta X, \Delta Y$ y ΔZ , que son las diferencias entre una medida particular y la primera medida. A menudo las diferencias de color se toman del valor medio. El uso de la primera medida está justificado por la creencia que la primera medida es la mejor. Esto es, un instrumento recién estandarizado deberá de tener el mínimo tiempo de deriva y por tanto la primera medida estará más cercana a la ideal.

Cuando solamente se requiera una sola métrica se puede tomar como una métrica univariante la suma de varianzas de los valores triestímulo.

$$\sum \sigma_W^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2 \quad (1.20)$$

Los métodos multivariante aplicados a la repetibilidad colorimétrica deben de dar cuenta de la falta de independencia estadística entre valores triestímulo. La independencia o escasez de la misma está cuantificada con la matriz de covarianza. La definición de covarianza entre dos variables genéricas x e y es:

$$\text{cov}(x, y) = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1} \quad (1.21)$$

donde n es el número de datos y \bar{x} e \bar{y} son las medias de cada uno de los grupos de datos respectivamente. Un ejemplo de matriz de covarianza colorimétrica es el siguiente:

$$S = \begin{bmatrix} \text{var}(\Delta L^*) & \text{cov}(\Delta L^*, \Delta C_{ab}^*) & \text{cov}(\Delta L^*, \Delta H_{ab}^*) \\ \text{cov}(\Delta C_{ab}^*, \Delta L^*) & \text{var}(\Delta C_{ab}^*) & \text{cov}(\Delta C_{ab}^*, \Delta H_{ab}^*) \\ \text{cov}(\Delta H_{ab}^*, \Delta L^*) & \text{cov}(\Delta H_{ab}^*, \Delta C_{ab}^*) & \text{var}(\Delta H_{ab}^*) \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

Este ejemplo es para CIE-LCH, pero pueden construirse formas análogas para cualquier espacio tridimensional de color. Las diferencias de los valores triestímulo ΔL^* , ΔC_{ab}^* y ΔH_{ab}^* representan las diferencias respecto a la primera medida.

Geoméricamente la matriz de covarianza describe un elipsoide, cuyo volumen cuantifica las diferencias de color en las tres dimensiones (Figura 1.17). Los semiejes mayores del elipsoide son las raíces cuadradas de los autovalores de la matriz de covarianza.

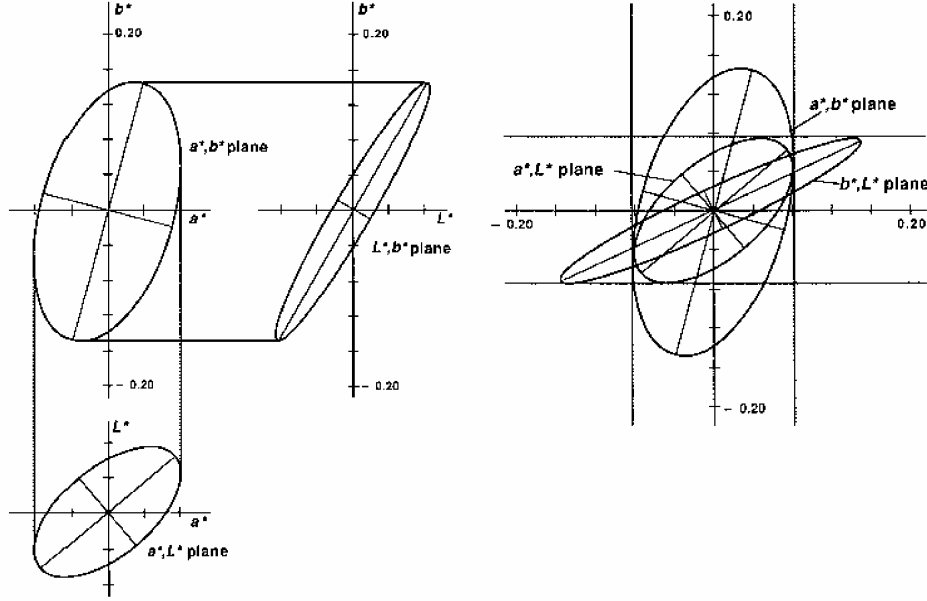


Figura 1.17: Elipsoide de error total representado por las proyecciones en los planos principales del espacio CIELAB.

Para calcular el volumen del elipsoide tomamos las raíces cuadradas de los autovalores de la matriz de covarianza apropiada como las longitudes de los semiejes mayores. Para matrices de covarianza de más de tres dimensiones la distribución define un hiper-elipsoide. Las longitudes de los semiejes mayores a_i son otra vez los autovalores de la matriz de covarianza. En general el volumen de un hiper-elipsoide es:

$$V = \frac{2\pi^{n/2} \prod a_i}{n\Gamma(n/2)} \quad (1.23)$$

donde n es el número de dimensiones usado para calcular la matriz de covarianza, $\prod a_i$ es el productorio de las longitudes de los ejes y Γ es la función especial gamma. Para un elipsoide de tres dimensiones la ecuación (1.23) se reduce a

$$V = (a_1 \cdot a_2 \cdot a_3) \frac{4}{3} \pi \quad (1.24)$$

donde a_1, a_2 y a_3 son las longitudes de los semiejes mayores.

El cálculo del volumen del elipsoide depende del producto de las longitudes de los ejes y puede resultar un volumen cercano a cero cuando uno de los autovalores es próximo a cero. Esto ocurre si la varianza a lo largo de alguna de las dimensiones es pequeña.

La métrica multivariante final recomendada por la norma ASTM E2214-08 [Wyble, Rich 2007ab] es la de Hotelling T^2 como una descripción del volumen aceptable de un instrumento. Esta es una métrica multivariante que indica el volumen tolerable de un instrumento para un valor de tolerancia estadística dada. T^2 se calcula a partir de los datos de una diferencia de color dada y la matriz de varianza/covarianza de la población de los datos de diferencia de color:

$$T^2 = n \begin{bmatrix} \Delta L_i^* & \Delta C_i^* & \Delta H_i^* \end{bmatrix}^T \cdot S^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \Delta L_i^* & \Delta C_i^* & \Delta H_i^* \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

donde el superíndice T indica matriz transpuesta y S es la matriz de varianza/covarianza definida anteriormente (1.22). Los tripletes $[\Delta L_i^* \quad \Delta C_i^* \quad \Delta H_i^*]$ de la ecuación (1.25) son las diferencias colorimétricas de una medida particular i respecto a la primera medida. A partir de T^2 es fácil calcular la diferencia de color multivariante como

$$\Delta E_H^2 = T^2 / n \quad (1.26)$$

La estadística de Hotelling también puede extenderse a datos espectrales, en lugar de una matriz de covarianza 3×3 , S se transformaría en una matriz 40×40 para el caso de un ancho de banda de $[380, 780]$ nm tomando los datos espectrales cada 10 nm.

Esta métrica si se utiliza con diferencias de color con respecto a la primera medida cuantifica el grado de deriva respecto a la primera medida. Esto hace que sea una métrica ideal para cuantificar la repetibilidad pero pobre para verificar la reproducibilidad entre instrumentos. Históricamente, como se describirá a continuación en la sección de métricas univariantes un método aceptado para comparar el rendimiento de un instrumento era la MCDM (1.29). La ecuación específica para la diferencia de color ha sido típicamente ΔE_{ab}^* . Si le damos una notación similar a la de ΔE_H se espera que promedios bajos de diferencias de Hotelling también indiquen un mejor instrumento. Para dar una explicación intuitiva de ΔE_H se puede utilizar la métrica univariante del coeficiente Z o z-score.

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (1.27)$$

El coeficiente Z cuantifica la distancia de una medida particular (X) respecto a la primera medida (μ) expresada en unidades de la desviación estándar ya que se ha dividido por ella. Combinando las ecuaciones (1.25) y (1.26):

$$\Delta E_H = [(\Delta L_i^* \quad \Delta C_i^* \quad \Delta H_i^*)^T \cdot S^{-1} \cdot (\Delta L_i^* \quad \Delta C_i^* \quad \Delta H_i^*)]^{1/2} \quad (1.28)$$

como puede verse ΔE_H es una forma multivariante del coeficiente Z. Los tripletes de diferencia de color representan una medida particular después de que se les haya sustraído la primera medida. La matriz de covarianza S es el equivalente multivariante a la desviación estándar y la matriz inversa es equivalente a la división por un escalar. Por tanto ΔE_H es una métrica sin unidades que cuantifica la distancia multidimensional de una medida particular respecto a la primera. Debido al uso de la matriz de covarianza la distancia da cuenta de la variación de la distribución estadística. Por tanto, para un instrumento con una matriz de covarianza de términos pequeños su correspondiente inversa tendrá términos grandes y su ΔE_H será pequeño.

Métodos univariantes

La métrica multidimensional puede ser comparada con las métricas tradicionales basadas en diferencias de color ($\Delta E_{ab}^*, \Delta E_{94}, \Delta E_{00}, etc$). Intuitivamente, la diferencia de color media es un indicador útil de la repetibilidad de un instrumento [Cheng, Xin, Sin 2004]. Aquí aplicaremos la métrica Diferencia de Color Media de la Media.

$$MCDM = \frac{1}{n} \sum_{i=1,n} [(L_i^* - \bar{L}^*)^2 + (a_i^* - \bar{a}^*)^2 + (b_i^* - \bar{b}^*)^2]^{1/2} \quad (1.29)$$

o equivalentemente diferencia media del color de la primera medida (MCDF). Incluso esta aplicación de la diferencia de color debe ser un engaño como media, moda y mediana de una diferencia típica de datos de color ya que diferirá debido a la falta de normalidad. A menudo los

usuarios caracterizan la repetibilidad en términos de la media de ΔE . Un promedio no es la mejor representación de un grupo de valores si la distribución es muy sesgada. Aunque un grupo de coordenadas CIELAB pueda tener una distribución normal una vez sean transformadas a diferencias de color nos podemos encontrar con que la distribución esté sesgada ya que las diferencias de color sólo pueden ser más grandes que cero. Aunque haya técnicas estadísticas que dan cuenta de que la distribución es no normal podremos utilizar la MCDM incluso para datos sesgados porque los datos de diferencias de color están siempre sesgados hacia valores de diferencias de color grandes.

Otra métrica univariante es el promedio de la diferencia respecto al valor medio o a la primera medida. Conceptualmente ésta es idéntica a la MCDM. Matemáticamente la RMS para la reflectancia se calcula como

$$RMS_R = \frac{1}{m} \sum_{\lambda=1}^m \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_{\lambda,i} - \bar{R}_{\lambda})^2} \quad (1.30)$$

la cual es similar al promedio de la desviación estándar. Otra vez nuestros resultados usarán diferencias respecto a la primera medida.

Para mezclar repetibilidad colorimétrica y espectral en un único número la reflectancia espectral debe ser ponderada usando w_{λ} que es la suma de las funciones del observador estándar: $w_{\lambda} = \bar{x} + \bar{y} + \bar{z}$. La función ponderada w_{λ} es todavía espectral y se aplica a cada una de las R_{λ} .

$$wRMS_R = \frac{1}{m} \sum_{\lambda=1}^m \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_{\lambda} (R_{\lambda,i} - \bar{R}_{\lambda})^2} \quad (1.31)$$

donde m es el número de longitudes de onda medidas. $\lambda_1 = 400$ y $\lambda_m = 780$ nm para una banda típica de medidas de reflectancia.

Intervalo de confianza en los datos de diferencia de color

En estadística se llama intervalo de confianza a un intervalo de valores alrededor de un parámetro muestral en los que, con una probabilidad o nivel de confianza determinado, se situará el parámetro poblacional a estimar. Si α es el error aleatorio que se quiere cometer, la probabilidad será de $1 - \alpha$. A menor nivel de confianza el intervalo será más preciso, pero se cometerá un mayor error.

Un resultado se denomina estadísticamente significativo cuando no es probable que haya sido debido al azar. Por tanto, una "diferencia estadísticamente significativa" solamente significa que hay evidencias estadísticas de que hay una diferencia no achacable a la aleatoriedad; no significa que la diferencia sea grande, importante, o significativa en el sentido estricto de la palabra.

El nivel de significación se representa comúnmente por el símbolo griego α (alpha). Cuanto menor sea el valor P , más significativo será el resultado [Völz 2002].

Quizás la parte más exigente de la norma ASTM E2214-08 es la implementación del análisis multivariante [Wyble, Rich 2007ab]. En particular, especifica detalles matemáticos para calcular el intervalo de confianza de cada coordenada de color individualmente. Para ello la notación de la inversa de la matriz de covarianza se simplifica en

$$S^{-1} = \begin{bmatrix} g_{1,1} & g_{1,2} & g_{1,3} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & g_{2,3} \\ g_{3,1} & g_{3,2} & g_{3,3} \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

La ecuación para calcular el valor crítico del intervalo de confianza de una coordenada colorimétrica i tomada de la norma ASTM E2214-8 queda de la siguiente forma:

$$t_{\Delta i} = \sqrt{\frac{\chi^2}{n \cdot g_i}} \quad (1.33)$$

donde t es el valor crítico para la coordenada i , χ^2 es el valor de la función de distribución para un nivel de significación estadística α dada y 3 grados de libertad, n es el número de medidas y g_i es el termino relevante de la inversa de la matriz de covarianza S^{-1} (mirar ecuaciones 1.22 y 1.32). Para datos de repetibilidad un instrumento perfecto presentará valores de medidas colorimétricas idénticas para la misma muestra y las diferencias de coordenadas colorimétricas (Δa^* , Δb^* , ΔL^* , etc.) serán todas cero. Sin embargo, para todos los instrumentos reales esos valores no son cero esas diferencias de coordenadas de color son bipolares pero la norma ASTM E2214-08 describe el uso de un análisis para la cola de distribución de muestreo de los valores absolutos de las diferencias de color.

El valor crítico $t_{\Delta i}$ es el valor medio significativo más grande para la diferencia de coordenadas de color Δi . Esto es, si el valor medio de Δi es más grande que $t_{\Delta i}$ podremos decir que es significativamente diferente de cero para un α dado. Una interpretación análoga será que el valor de la media Δi que esperamos sea menor que $t_{\Delta i}$ para una probabilidad de $1 - \alpha$. Matemáticamente la probabilidad será

$$p(\Delta i < t_{\Delta i}) = 1 - \alpha \quad (1.34)$$

donde α es el error aleatorio que se quiere cometer.

Reproducibilidad

La norma ASTM E2214-08 también especifica métodos multivariantes para la evaluación de la reproducibilidad [Wyble, Rich 2007b]. Una conclusión importante es que los cálculos tradicionales de diferencia de color (ej. ΔE_{ab}^*) no se distribuyen como variables aleatorias normales. Por tanto los parámetros como son la varianza y la desviación típica aplicados a menudo a datos de diferencia de color no son estrictamente apropiados.

Para presentar datos de reproducibilidad usando métodos multivariantes calculamos el volumen del volumen tridimensional definido por las raíces cuadradas de los autovalores de la matriz de varianza/covarianza de los valores de las diferencias de coordenadas de color (ΔL^* , Δa^* , Δb^*). La norma nos proporciona métodos para calcular intervalos unidimensionales de confianza derivados de variables multidimensionales. Esas estimaciones de intervalos de las componentes absolutas de diferencias de color están basadas en la distribución estadística de Chi-cuadrado. Estos análisis estadísticos permiten estimar el intervalo de las componentes de diferencia de color y las pruebas de hipótesis sobre las diferencias entre las lecturas de dos instrumentos.

La matriz de covarianza para los valores CIELAB es por tanto:

$$S_{L^*a^*b^*} = \begin{bmatrix} \text{var}(L^*) & \text{cov}(L^*, a^*) & \text{cov}(L^*, b^*) \\ \text{cov}(L^*, a^*) & \text{var}(a^*) & \text{cov}(a^*, b^*) \\ \text{cov}(L^*, b^*) & \text{cov}(a^*, b^*) & \text{var}(b^*) \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

Las métricas multidimensionales pueden compararse con las métricas tradicionales de diferencias de color. La diferencia de color se basa en alguna de las siguientes ecuaciones (ΔE_{ab}^* , ΔE_{94} , ΔE_{00} , etc.) pero aquí sólo se utilizara la ΔE_{ab}^* . Intuitivamente, la diferencia media

de color es un indicador útil de la repetibilidad de un instrumento. Incluso ésta diferirá debido a la falta de normalidad de los datos de diferencia de color. La distribución de las diferencias de color será más ancha que una distribución estadística normal y exhibirá un sesgo positivo. Por el lado positivo es imposible obtener valores negativos de la función raíz cuadrada.

La primera recomendación que aparece en la norma para la evaluación de la reproducibilidad entre instrumentos es, de nuevo, el uso de la métrica de Hotelling T^2 (1.36) como una descripción del volumen aceptable de un instrumento en términos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* . Esta es una métrica multivariante que indica el volumen de tolerancia de un instrumento para una significatividad estadística α dada. T^2 se calcula a partir de los datos de diferencia de color y la matriz de varianza/covarianza de los datos de diferencia de color.

$$T^2 = n \cdot [\Delta L_i^* \quad \Delta a_i^* \quad \Delta b_i^*]^T \cdot S^{-1} \cdot [\Delta L_i^* \quad \Delta a_i^* \quad \Delta b_i^*] \quad (1.36)$$

Por tanto, ahora la matriz S vendrá dada por:

$$S = \begin{bmatrix} \text{var}(\Delta L^*) & \text{cov}(\Delta L^*, \Delta a^*) & \text{cov}(\Delta L^*, \Delta b^*) \\ \text{cov}(\Delta L^*, \Delta a^*) & \text{var}(\Delta a^*) & \text{cov}(\Delta a^*, \Delta b^*) \\ \text{cov}(\Delta L^*, \Delta b^*) & \text{cov}(\Delta a^*, \Delta b^*) & \text{var}(\Delta b^*) \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

La notación para la matriz inversa de la covarianza se simplifica a $G = S^{-1}$ (1.32). Los tripletes $[\Delta L_i^* \quad \Delta a_i^* \quad \Delta b_i^*]$ de la ecuación de Hotelling (1.36) son las diferencias colorimétricas de una medida particular i respecto a un instrumento de referencia o respecto a la media de un grupo de instrumentos. El uso del valor medio está justificado por la creencia que todos los instrumentos están muestreando la misma propiedad de un espécimen y que de acuerdo con el teorema del Limite Central la media debe representar la estimación más probable del valor actual de esa propiedad.

Cada valor de T^2 puede ser analizado con una probabilidad de significación α dada usando la distribución F :

$$F_{3,n-3} = \frac{(n-3)T^2}{3(n-1)} \quad (1.38)$$

Aunque esta función estadística se encuentra en la literatura matemática desde mediados del siglo XX, hasta hace muy poco, con la aparición de la potencia de los nuevos ordenadores, no se ha usado extensivamente en aplicaciones estadísticas multivariantes, como por ejemplo, en Ciencia y Tecnología del Color.

Como se indicó anteriormente, la norma ASTM E2214 (2008) incluye también una serie de ensayos estadísticos basados en comparaciones por pares derivados de la propagación de errores aleatorios y la distribución estadística Chi cuadrado. Estos ensayos por pares usan los coeficientes g_{ij} de la matriz inversa de la matriz covarianza (1.32) para calcular las estimaciones del intervalo de confianza de las diferencias parciales ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab}^* y la diferencia total de color ΔE_{ab} . De todas ellas, para un estudio de inter-comparación entre instrumentos de color, o incluso evaluar el rendimiento de nuevos instrumentos de color, es suficiente con usar la diferencia total de color. El procedimiento estadístico, como alternativa al procedimiento clásico (convencional o directo) de evaluar la diferencia de color entre el promedio de las lecturas de la misma muestra entre dos instrumentos, se relaciona la variable Chi-cuadrado con 3 grados de libertad (X_3^2), con una hipótesis estadística tal que la diferencia de color se considera significativa para una probabilidad dada si excede el valor crítico del intervalo de confianza t_{AE} , dado como sigue:

$$t_{\Delta E} = \sqrt{\frac{\chi_3^2}{n \cdot g_E}} \quad (1.39)$$

$$g_E = g_{11}\alpha^2 + g_{22}\beta^2 + g_{33}\gamma^2 + 2g_{12}\alpha\beta + 2g_{23}\beta\gamma + 2g_{13}\alpha\gamma \quad (1.40)$$

$$\alpha = \frac{\text{promedio}(\Delta L^*)}{\text{promedio}(\Delta E_{ab})}, \quad \beta = \frac{\text{promedio}(\Delta a^*)}{\text{promedio}(\Delta E_{ab})}, \quad \gamma = \frac{\text{promedio}(\Delta b^*)}{\text{promedio}(\Delta E_{ab})} \quad (1.41)$$

siendo $n=n^\circ$ de medidas.

ANÁLISIS DE LA EXACTITUD

El segundo término de la incertidumbre en la medida es la exactitud. Una medida exacta tiene un mínimo de error sistemático (o *bias*). Recordando nuestro ejemplo del lanzamiento de dardos a una diana, cuanto más cercano esté el grupo al centro de la diana más exacto será. La posición del grupo viene dada por su promedio. Existen muchas fuentes de errores sistemáticos que producen una falta de exactitud. Para los espectrofotómetros esta lista incluye error en la escala fotométrica, errores de longitud de onda, pérdida de luminancia, ancho de banda, error fotométrico del cero, polarización, deriva y errores geométricos. Estos pueden provocar errores colorimétricos muy grandes [Berns, Reniff 1997; Cheng, Xin, Sin 2004; Moahmmadi, Berns 2005]. Aquí sólo se van a describir tres tipos de errores sistemáticos [Berns 2000]: blanco de referencia, error fotométrico del cero y longitud de onda.

Los errores del blanco de referencia aparecen principalmente cuando la calibración de la muestra del blanco proporcionada con el instrumento cambia debido a la edad y el uso. Los errores del cero aparecen cuando la luz ambiente penetra en el instrumento en cantidades apreciables debido al aumento del factor de reflectancia de la placa negra calibrada o de la trampa de luz por el uso o la edad y por cambios en la electrónica como es el proceso de cambio de analógico a digital. Los errores en la longitud de onda pueden aparecer en instrumentos de escaneo debido al desgaste mecánico del mecanismo de transmisión o en instrumentos que utilizan filtros giratorios de interferencia debido a la deslaminación de los filtros. El alineamiento de la rejilla en el escaneo o la batería de detectores pueden cambiar si el instrumento está expuesto a un golpe.

Los errores de referencia del blanco afectan la parte superior de la escala fotométrica más que a la parte inferior. Los errores de referencia del cero afectan la parte inferior de la escala fotométrica. Estos dos errores al mismo tiempo son análogos a la ecuación que define una línea recta. El blanco de referencia afecta a la pendiente mientras que el cero afecta a la ordenada. Los errores en la longitud de onda afectan el factor de reflectancia de la parte de la curva donde hay una mayor tasa de cambio (ej., primera derivada). En regiones donde la curva espectral es plana, no habrá error; pequeños errores aparecen cuando la curva tiene una pequeña pendiente; errores grandes aparecen cuando la curva es empinada.

Debido a que estos errores afectan indistintamente la medida de reflectancia, su influencia en la exactitud colorimétrica depende de las propiedades espectrales del material que se mide. El error más importante a minimizar es el error de referencia del cero.

La mayoría de las técnicas utilizadas normalmente por los laboratorios y fabricantes de instrumentos para diagnosticar y corregir esos y otros errores sistemáticos son impracticables para que la mayoría de usuarios pueda verificar la exactitud. Afortunadamente, es posible usar técnicas estadísticas basadas en la medida de un conjunto de baldosas calibradas de color. Comparaciones entre los factores de reflectancia medidos de las baldosas de cerámica con los factores de reflectancia estandarizados nos da una estimación del error.

La importancia de los errores sistemáticos depende en como se use el espectrofotómetro. Consideremos un escenario habitual en el cual usamos un único espectrofotómetro para comprobar el color de un producto industrial y asegurar su calidad. Ya que, el objetivo de la formulación es conseguir un espectro igual al estándar, y por tanto eliminar el metamerismo, los errores en la exactitud tienen un efecto despreciable en el error

total. Una vez asegurada la calidad de los datos que no deben ser metaméricos podremos despreciar los errores en exactitud. Criterios importantes a la hora de diseñar un instrumento serán la repetibilidad y reproducibilidad a lo largo del tiempo. Si volvemos al ejemplo anterior y extendemos nuestro escenario a una gran empresa con múltiples plantas donde el color de sus productos tienen que ser intercambiables. Si la relación entre el estándar y los de prueba continúa sin ser metamérica, si el estándar es físico o numérico, podremos seguir despreciando el error de exactitud. Los criterios de diseño de instrumentos, sin embargo, ahora se han ampliado para incluir reproducibilidad entre instrumentos [Cheng, Xin, Sin 2004; Li, Luo 2006; Wyble, Rich 2007b]. Este último criterio es particularmente importante, ya que bastante a menudo, los múltiples instrumentos de las empresas están involucrados en búsquedas metaméricas. Por ejemplo, las muestras estándar producidas a partir de materiales diferentes a las usadas en la producción son probablemente metaméricas. Los tintes y pigmentos tienen una variabilidad de lote a lote que llevará a búsquedas metaméricas. En el caso de que el metamerismo esté involucrado se requerirá que el instrumento incluya la exactitud.

1.3. MULTI-GONIO-ESPECTROFOTOMETRÍA

El goniocromatismo, efecto que consiste en la alteración del color observado en función de la variación del ángulo de iluminación y/o observación, ocurre cuando el material evaluado incluye pigmentos de efecto [Bamfield 2001; Maile, Pfaff, Reynders 2005; Pfaff 2008; Wissling 2006], tales como partículas laminadas de aluminio o pigmentos multi-capas (de interferencia). Con el auge de la química de colorantes y pigmentos en los últimos 100 años [Buxbaum, Pfaff 2005; Herbst, Hunger 2004; Smith 2002] y los nuevos avances en la comprensión de la coloración de efectos ópticos especiales en algunos seres vivos [Berthier 2007; Berthier, Charron, Boulenguez 2006; Grether, Kolluru, Nersissian 2004; Kemp, Rutowski 2007; Rutowski, et al. 2007; Srinivasarao 1999; Tada, et al. 1998; Yoshioka, Kinoshita 2006], el auge comercial y el interés por los pigmentos de efecto no para de acrecentarse desde hace varios años, y en industrias tan diversas como en plásticos [Charvat 2004; Harris 1999], cosmética, cerámica [Cavalcante, et al. 2007], tintas de impresión [Arney, et al. 2006; Mikula, Čepan, Vaško 2003], papel y cartón [Schuman, et al. 2005], pinturas y recubrimientos [Arai, Baba 2005; Kirchner, Houwelling 2008; Kirchner, et al. 2007; Lambourne, Strivens 1999; McCamy 1996; Nadal, Early 2004; Streitberger, Dossel 2008; Tagaki, Sato, Baba 2007; Talbert 2008; Tracton 2006], etc. Sin embargo, la caracterización óptica y visual (colorimétrica) de estos materiales, así como el control exacto de la formulación de estos pigmentos especiales para predecir sus efectos ópticos y visuales, está todavía lejos de comprenderse del todo, por la cual cosa se ha desarrollado esta memoria de investigación preliminar dentro del Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante.

A grandes rasgos, y como avance, los pigmentos de partícula metálica causan principalmente cambios de claridad mientras que los pigmentos de interferencia provocan también cambios en el tono y el colorido. Por lo que un espectrofotómetro bidireccional tradicional ($45^\circ/0^\circ$ o $0^\circ/45^\circ$) no puede ser utilizado para evaluar y caracterizar completamente materiales gonio-aparentes, ni tampoco un espectrofotómetro de esfera integradora logra sintetizar el comportamiento óptico-visual integral de este tipo de materiales. Veamos entonces qué tipo de técnicas de medida se pueden utilizar ante esta problemática. En principio, por lo ya expuesto, la mejor opción va a ser el uso de espectrofotómetros con diversas geometrías bidireccionales, o espectrofotómetros multi-ángulo.

Sin entrar en detalle en las técnicas existentes de fabricación [Cho, Lim 2006; Diamante, Del Curto, Pedferri 2008; Jing, Hanbing 2007; Junru, et al. 2003; Knoth 2005; Mirhabibi, Agahbabazadeh 2008; Pfaff, Reynders 1999; Ryu, et al. 2008; Štengl, et al. 2003] de estas clases de pigmentos, vamos a dedicar las siguientes líneas a describir superficialmente más aspectos de la caracterización óptica y visual de estos materiales especiales, con nombres comerciales como Alubright, Dynacolor, Firemist, Mearlin, Irocin, Xirallie, Colorstream, Pyrisma, Variocrom, ChromaFlair, SpectraFlair, Helicone, etc, con el fin de servir de apoyo a esta memoria y sobre todo a la presentación posterior de los resultados preliminares de mi periodo de investigación.

INTRODUCCIÓN A LOS PIGMENTOS METALIZADOS

La mayoría de instrumentos multi-ángulo desarrollados hasta el momento han sido diseñados para medir el color de materiales resultantes de las mezclas de partículas metálicas y pigmentos convencionales. A continuación se muestra un ejemplo de configuración de ángulo de *iluminación/observación* para la evaluación de este tipo de materiales. En la figura 1.18, el iluminante está a $+45^\circ$ de la normal de la muestra. El reflejo especular estaría a -45° de la normal de la muestra. Como ya se describió, el ángulo aspecular es la diferencia entre el ángulo de visión y el ángulo de reflexión especular del iluminante. Un espejo perfecto refleja la luz solamente en la dirección especular. Los pigmentos de partícula metálica, con formas laminadas, y colocados de forma controlada paralelos a la superficie externa (Figura 19), son similares a los espejos. No obstante, ya que son espejos imperfectos, tienen algunos reflejos ligeramente lejos del ángulo especular. Estos espejos tampoco están perfectamente alineados por lo que el ángulo de iluminación relativo al pigmento no es siempre el mismo. Como resultado, los materiales que contienen pigmentos de partícula metálica reflejan una cantidad destacada de luz incidente en las direcciones de los ángulos aspeculares cercanos según si aparecen visualmente al final como brillantes (glossy), semi-brillantes (semi-glossy), o incluso retro-reflectantes (Figura 1.18).

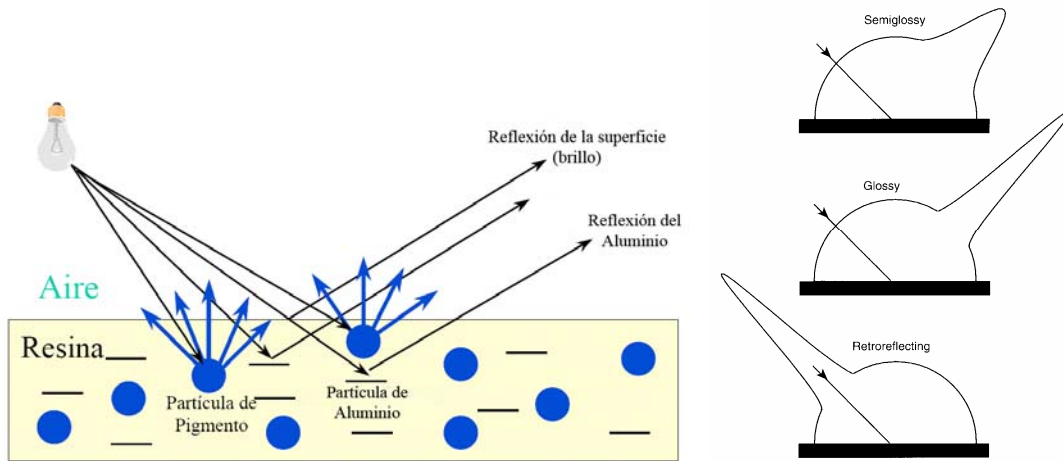


Figura 1.18: Izquierda: esquema de la reflexión especular y especular de un recubrimiento compuesto por partículas metalizadas (Al) y pigmentos convencionales. Derecha: perfiles polares de reflectancia para 3 tipos de brillo.

Según vamos alejando el ángulo de observación del ángulo especular, la claridad de la muestra puede cambiar significativamente. Cuando evaluamos muestras coloreadas que contienen partículas metálicas y pigmentos convencionales, la característica más importante es el *flop*, *definido como* el cambio en la claridad cuando la muestra es observada desde los ángulos aspeculares cercanos hasta los ángulos aspeculares lejanos. El brillo más grande se ve en los ángulos aspeculares cercanos y el mínimo brillo se ve en los ángulos aspeculares lejanos. Un color sólido tiene un valor cero y para las pinturas de partícula metálica con un valor muy alto del *flop* se encuentra en el rango de 15 a 17. Una ecuación para el índice *flop* fue desarrollada a partir de las medidas realizadas para los ángulos recomendados por la empresa DuPont y construidos en términos de claridad de la CIE, L_{15}^* , L_{45}^* y L_{110}^* calculadas a partir de las medidas de claridad CIE en los tres ángulos 15° , 45° y 110° , respectivamente.

$$Flop = \frac{2.69 \cdot (L_{15}^* - L_{110}^*)^{1.11}}{(L_{45}^*)^{0.86}} = \frac{2.69 \cdot (L_{45^\circ/120^\circ}^* - L_{45^\circ/25^\circ}^*)^{1.11}}{(L_{45^\circ/90^\circ}^*)^{0.86}} \quad (1.42)$$

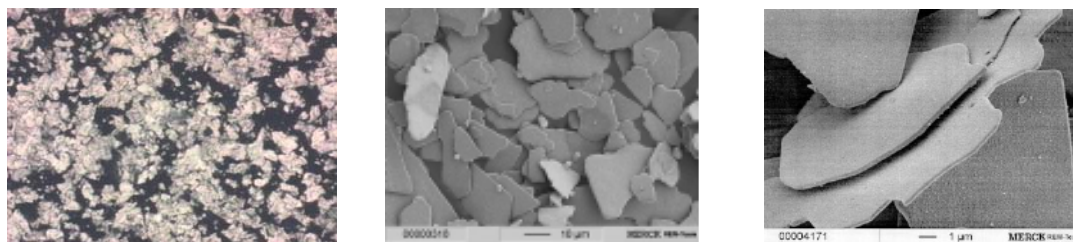


Figura 1.19: Izquierda: microfotografía de pintura metalizada. Centro y derecha: fotografías vía SEM de pigmentos metalizados.

Algunos instrumentos que están en el mercado utilizan la equivalencia, geometría “inversa”, i.e., múltiples ángulos de iluminación con un ángulo de observación fijo. Las instituciones que publican normas ASTM y DIN han publicado estándares que especifican los ángulos aspeculares usados para medir y evaluar materiales que contienen solo combinaciones de partículas metálicas y pigmentos convencionales.

Los datos generados a partir de múltiples ángulos de observación pueden ser usados para determinar si han sido usados los correctos pigmentos de partícula metálica en una formula. A menos que la misma combinación de pigmentos de partícula metálica haya sido utilizada, el *flop* del estándar y de prueba serán diferentes. Esto es, no coincidirán, o tendrán distinta diferencia de color, en todos los ángulos aspeculares. La Tabla 1.1 muestra como ejemplo la diferencia de color CIELAB entre un pigmento de partícula metálica medio (estándar) y fino (prueba). El ángulo de iluminación es 45°. La reflectancia de los pigmentos de partícula metálica para ángulos aspeculares lejanos es extremadamente baja (menos del 12%).

Tabla 1.1. Diferencias parciales de color de dos muestras pigmentadas con partículas metalizadas de tamaño diferente.

Ángulo Aspecular	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
15°	-12.97	-0.06	0.55
25°	-4.94	0.15	0.06
45°	2.37	-0.32	0.05
75°	-0.02	-0.86	0.14
110°	-4.32	-1.13	0.23

INTRODUCCIÓN A LOS PIGMENTOS PERLADOS

Los pigmentos perlados o de interferencia se caracterizan por estar formados de delgadas láminas de mica recubiertas de dióxido de titanio (Figura 1.20), aunque existen muchas más variantes de diseño a partir de este esquema estructural básico [Maile, Pfaff, Reynders 2005; Pfaff 200] (Figura 1.21). Cuando la luz blanca incide sobre el pigmento, parte se refleja y otra se transmite a través de la capa de dióxido hasta que se encuentra con la lámina de mica, donde otra vez vuelve a reflejarse (Figura 1.22). Esta componente reflejada emerge del pigmento paralela al primer rayo reflejado y en fase con ésta. Como consecuencia, la onda resultante será más intensa y además se producirán cambios en la tonalidad del pigmento. Estos cambios dependerán del espesor de la capa de óxido metálico, la orientación de las láminas, del índice de refracción y del ángulo de iluminación [Kirchner, Houweling 2008; Pfaff, Reynders 1999; Sun, et al. 2002].

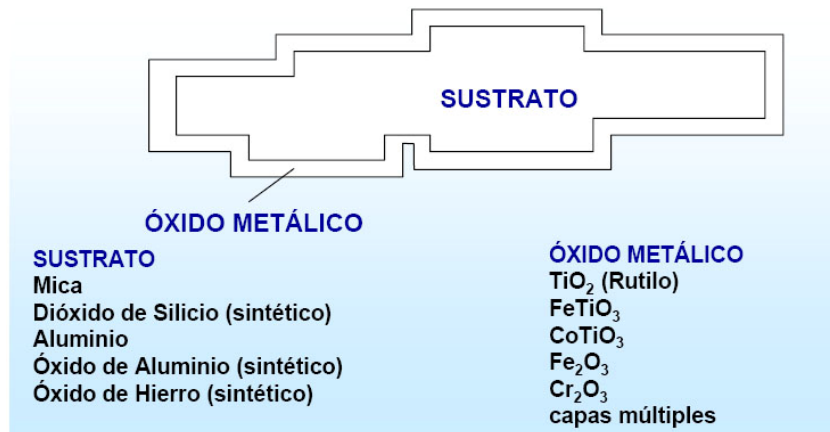


Figura 1.20. Esquema básico del diseño estructural de los pigmentos perlados o de interferencia (iridiscentes).

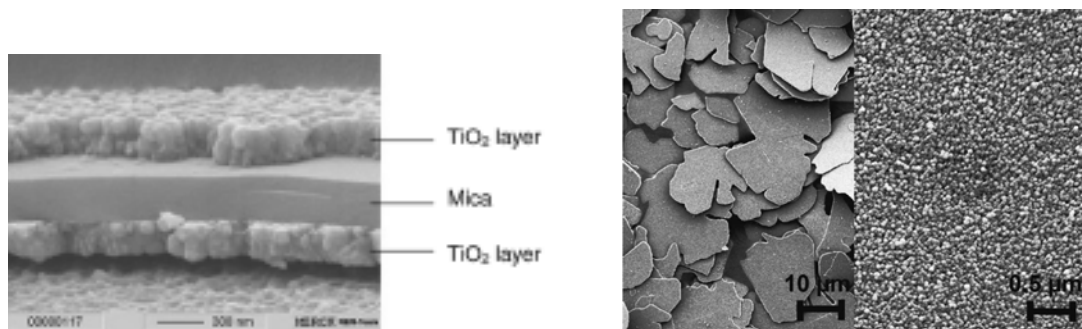


Figura 1.21. Fotografías de pigmentos de interferencia.. Izquierda: foto SEM del perfil de una partícula de mica recubierta de dióxido de titanio. Derecha: fotografías SEM de láminas de aluminio puro (izq.) y recubiertas con rutilo (TiO_2) a la derecha como pigmento de interferencia.

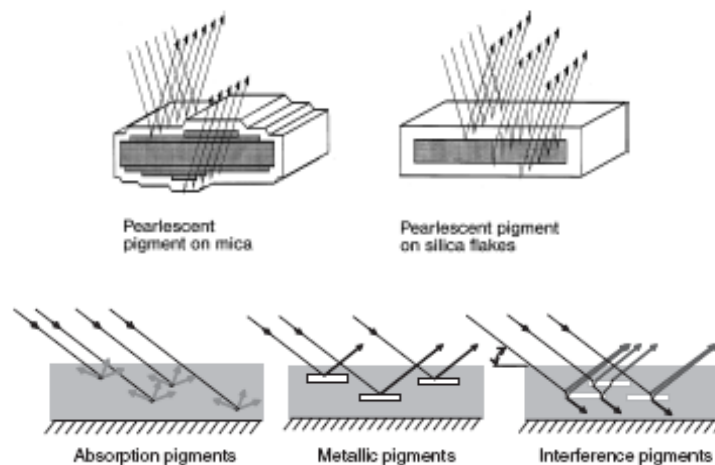


Figura 1.22. Arriba: esquemas de paso y salida de la luz incidente en varios tipos de pigmentos de interferencia. Abajo: Esquemas de comportamiento óptico básico (paso/salida de luz) entre pigmentos convencionales (de absorción), metalizados y de interferencia.

La causa principal de que esta clase de pigmentos de efecto óptico se denominen también de interferencia, o iridiscentes, se debe a lo siguiente. Dada la estructura por capas de los pigmentos de esta clase, se puede aplicar la teoría de interferencia óptica en multi-capas con diferentes índices de refracción y espesores [Born, Wolf 1988; Chartier 2005; Dobrowolski 1995; Guenther 2004; Hecht 2002; Macleod 2001; Pfaff, Reynders 1999; Römer 2005; Sharma 2006] (Figura 1.23). La diferencia de camino óptico, tal como se muestra en la figura siguiente, para un par de rayos incidentes sobre la superficie de la partícula es la clave para la generación

de ondas superpuestas constructivas y destructivas, favoreciendo o minimizando selectivamente diferentes formas de reflectancia espectral, o sea, colores para el observador humano. Así, con índice de refracción n para la capa de rutilo, d el grosor de la misma, y α al ángulo de incidencia sobre la superficie en contacto con aire, la diferencia de fase δ que se obtiene es:

$$\delta = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} + \frac{\lambda}{2} \quad (1.43)$$

Y, en el caso de la longitud de onda de máximo valor de reflexión se obtiene:

$$\lambda_{\max} = \frac{4d}{2m+1} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}, \quad \text{con } m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.44)$$

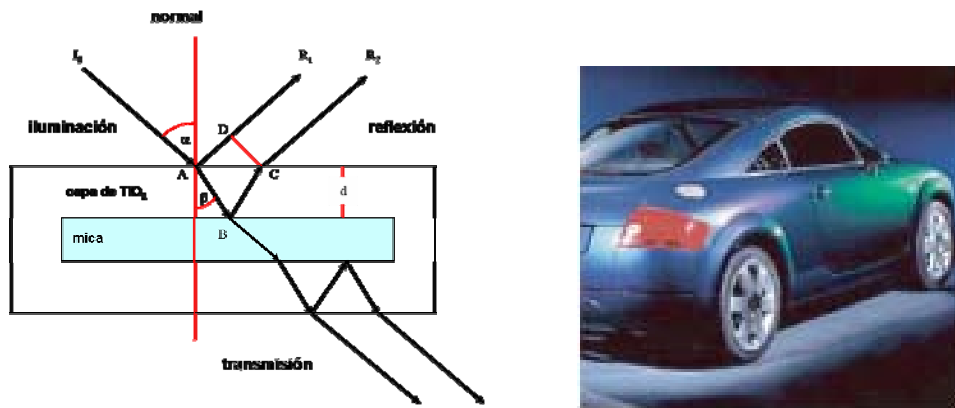


Figura 1.23: Izquierda: esquema del trazado de un par de rayos dentro de una partícula-pigmento de interferencia, compuesta esencialmente por dos capas. Derecha: visualización del efecto óptico-visual en una carrocería de un automóvil que incluye pintura perlada.

En consecuencia, mientras los pigmentos de partícula metálica están limitados a cambios en la claridad percibida, los pigmentos de interferencia crean la sensación de “cambio de color” de un objeto cuando los ángulos de observación e iluminación cambian. Un ejemplo claro de esto es un automóvil que parece cambiar su color del azul al verde azulado y luego al violeta cuando se mueve por delante del observado (Figura 1.23, derecha). Estos materiales reflejan la luz selectivamente sólo cerca de los ángulos especulares, máximo 30 deg. A medida que el ángulo de observación se acerca a los ángulos aspeculares medio y lejano el color de la muestra se aproxima al color del sustrato, y entonces el color resultante se rige por las reglas de mezcla sustractiva (por absorción) de colorantes y pigmentos, como describiremos superficialmente más adelante. Además, el color percibido de la reflexión de la aspecular cercana cambiará dependiendo del ángulo de iluminación. Por tanto, en la zona de transición de la Figura 1.24 se combinan mezclas de colores basadas en principios aditivos (interferencia) y sustractivos (absorción) de pigmentos. Por ello, para evaluar los pigmentos de interferencia debemos incluir múltiples ángulos de iluminación.

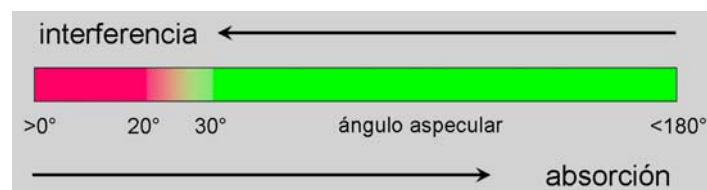


Figura 1.24: Esquema de interacción de mezcla aditiva (interferencia) y sustractiva (absorción) en los pigmentos perlados.

1.3.1. Tipos de geometrías de medida

Ante la complejidad que hemos descrito superficialmente del comportamiento óptico-visual de los pigmentos metalizados y perlados, es obvio que una espectrofotometría bidireccional o de esfera integradora no es suficiente. Ante esto, y desde hace varias décadas instituciones de normalización como la alemana DIN y la americana ASTM han establecido varias directrices en este campo de la apariencia del color de materiales especiales [CIE 2006b; Schanda 2007]. Así, en primer lugar, se describen los ángulos especular *cis* y *trans*, entendiéndose como las desviaciones angulares respecto la dirección especular en sentido horario (trans) y antihorario (cis), tal como se muestra en la Figura 25.

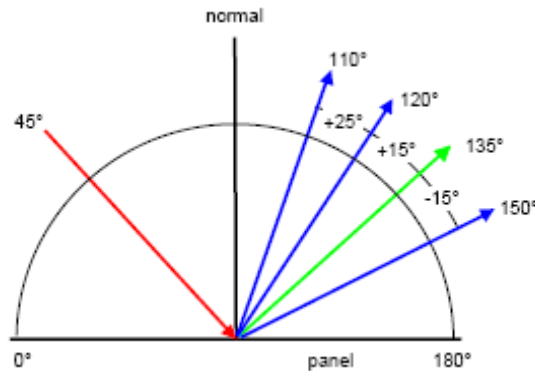


Figura 1.25: Direcciones angulares para la medida del goniocromatismo. Ángulo de incidencia/iluminación como ejemplo a 45 deg (en rojo), ángulo especular a 135 deg (en verde), y ángulos especulares (en azul): tipo cis (+15 y +25 deg respecto el ángulo especular), tipo trans (-15 deg respecto el ángulo especular).

A partir de los ángulos especulares se definen también la línea de interferencia y la línea especular cuando se representa los resultados colorimétricos de la apariencia visual de una muestra goniocromática en un espacio de color (Figura 1.26). La primera corresponde a un conjunto de datos colorimétricos asociados a pares de ángulos de iluminación/observación con el ángulo especular constante. La segunda corresponde a un conjunto de datos colorimétricos asociados a pares de ángulos de iluminación/observación con el mismo ángulo de incidencia (iluminación). Así, por ejemplo, fijándonos en la Figura 1.26 y la Tabla 1.2 podemos agrupar varias parejas de ángulos de iluminación/observación para las líneas de interferencia y aspecular (Figura 1.27). Del mismo modo, en esta tabla se pueden ver las 5 geometrías de medida según norma ASTM, y las 4 geometrías según norma DIN (europea). En cualquier caso, como es obvio, muchas más geometrías de medida pueden definirse, pero el reto está en implementarlas en la práctica dentro de un espectrofotómetro multi-ángulo. Como se puede observar en la Figura 1.26, y tal como avanzamos antes de forma general, una muestra goniocromática cambia bruscamente de tono y colorido a lo largo de la línea de interferencia, pero no tanto a lo largo de la línea especular, donde el ángulo-tono varía mucho menos. En cambio, la variación de claridad es mucho más amplia a lo largo de la línea especular que en la línea de interferencia.

Tabla 1.2: Configuraciones geométricas típicas de medida del goniocromatismo, conforme a normas internacionales: DIN 6175-2, ASTM E2194.

Normativas				ASTM			ASTM /DIN	ASTM /DIN	ASTM /DIN	ASTM /DIN
Ángulo iluminación	25°	25°	45°	45°	75°	75°	45°	45°	45°	45°
Ángulo de observación (aspecular)	170° (-15°)	140° (+15°)	150° (-15°)	120° (+15°)	120° (-15°)	90° (+15°)	110° (+25°)	90° (+45°)	60° (+75°)	25° (+110°)

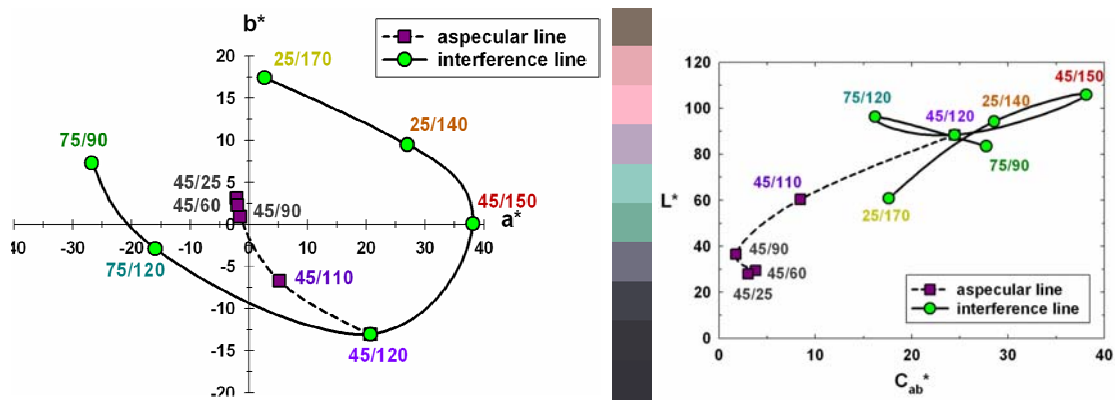


Figura 1.26: Codificación colorimétrica de la muestra Merck Colorstream T20-02 Artic Fire Exterior, con un espesor variable de capa de rutilo entre 5 y 40 mm, en los diagramas cromáticos CIE-a*b* (izquierda) y CIE-C*L* (derecha). En este ejemplo se muestra claramente la distinción entre las líneas de interferencia y aspecular asociadas a la misma muestra goniocromática (color simulado en el centro de la figura).

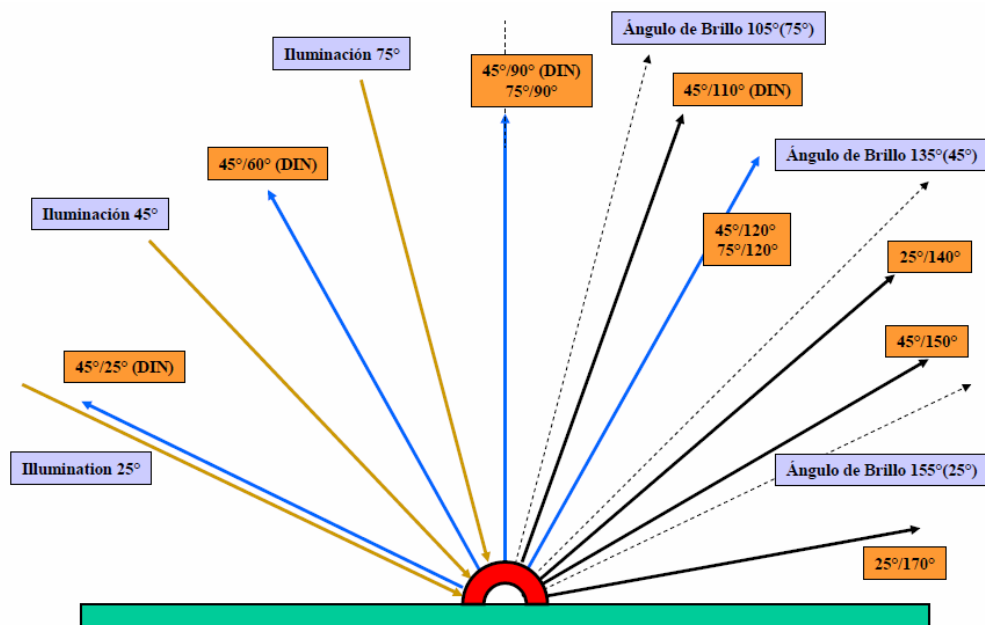


Figura 1.27: Esquema geométrico de varios pares de ángulos de iluminación/observación de la Tabla 1.2 para configurar las líneas de interferencia (ángulo especular constante) y especular (mismo ángulo de incidencia).

1.3.2. Comparativa de instrumentos

A día de hoy tanto los espectrofotómetros como los espectrofotómetros multi-ángulo del mercado miden el factor de reflectancia y no la reflectancia del material. Mientras que a menudo nos referimos a esta cantidad como reflectancia no lo es estrictamente hablando. El factor de reflectancia es la reflectancia de un material comparada con la reflectancia de un blanco difusor perfecto bajo la misma geometría y condiciones espectrales. Esta distinción es particularmente importante cuando tomamos medidas en ángulos aspeculares cercanos. Para un material con alta reflectancia especular como son los pigmentos de partícula metálica pueden producir un factor de reflectancia mayor de 100 cerca del pico de reflectancia especular, como iremos viendo a lo largo de esta memoria de investigación. Los pigmentos de interferencia también pueden reflejar más luz a ángulos aspeculares cercanos que un blanco difusor perfecto y también pueden tener factores de reflectancia mayores de 100. Como consecuencia, en algunos casos, se pueden obtener, como en la Figura 1.26, valores de claridad L^* superiores a 100. Al igual que ocurre

con los pigmentos de partícula metálica esto no indica que tengamos un problema con el instrumento y es lo esperado.

Dada la relevancia comercial que tiene desde hace décadas los pigmentos metalizados y perlados, los espectrofotómetros multi-ángulo existen desde hace menos de 15 años, y siempre con diseños optomecánicos adaptados a las geometrías de medida recomendadas por las normas ASTM y DIN. La causa de esta dependencia instrumental con recomendaciones de normalización hay que achcarlo claramente al auge del control de calidad visual en la industria automovilística, uno de los motores industriales de nuestra época. Así, en la década de los años 90, cuando se empezó a normalizar la evaluación del goniocromatismo, todas las grandes empresas de fabricación de instrumentos de medida del color (Datacolor, Konica Minolta, GretagMacbeth, X-Rite, ByK, Hunterlab, etc) sacaron al mercado espectrofotómetros multi-ángulo de sobremesa y portátiles (Figura 28) para intentar obtener una cuota significativa del nuevo mercado de aplicaciones del goniocromatismo. Ante este abanico inicial, el espectrofotómetro multi-ángulo por excelencia, es decir, el más usado para muchos sectores industriales (altamente recomendado para el sector automovilístico), es el modelo MA-68II de la empresa X-Rite. Este instrumento incorpora las 5 geometrías de medida recomendadas por las normas ASTM 2194 y DIN 6175-2, ambas generalmente actualizadas, cuando es necesario, en el mismo año (2001 y 2003). Será pues este tipo de espectrofotómetro multi-ángulo portátil uno de los que se usará, en colaboración con el Departamento de Color del Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen (AIDO) de la Comunidad Valenciana, en la sección de resultados preliminares de esta memoria de investigación.



Figura 1.28: Ejemplos de espectrofotómetros multi-ángulo existentes en el mercado durante la última década. De arriba a bajo, de izquierda a derecha: ByKMac, X-Rite MA68II, Konica Minolta CM-512m3, Optronik CarFlash, GretagMacbeth ColorEye640, y, GretagMacbeth ColorEye-6.

El otro espectrofotómetro multi-ángulo que usaremos en la sección de resultados preliminares de esta memoria es propiedad de la Universidad de Alicante, instalado en el laboratorio del Grupo de Visión y Color del Departamento de Óptica, Farmacología y Anatomía. Se trata del espectrofotómetro Datacolor FX10 (Figura 1.29), en formato sobremesa, con 10 geometrías de medida, concretamente las listadas en la Tabla II. Como ya se indicó anteriormente, quizás las 5 geometrías de medida ASTM y DIN sean suficientes para la caracterización de colores metálicos, pero no para colores perlados, o incluso otros colores con otros efectos ópticos (*glitter*, *sparkle*, etc). Con una iniciativa científico-técnica digna de elogio por parte de la empresa Datacolor, pero sin gran acogida a nivel comercial debido a su precio, esta empresa implementó las sugerencias técnicas de varios expertos mundiales en evaluación del goniocromatismo para lanzar en el año 2005 este nuevo modelo de espectrofotómetro multi-ángulo. Al año siguiente, la Universidad de Alicante adquirió el primer y único equipo de estas características en España, existiendo algunos pocos más en los

departamentos de I+D de empresas multinacionales de reconocido prestigio como Merck, BASF Coatings, etc, en Europa, Estados Unidos y Japón.

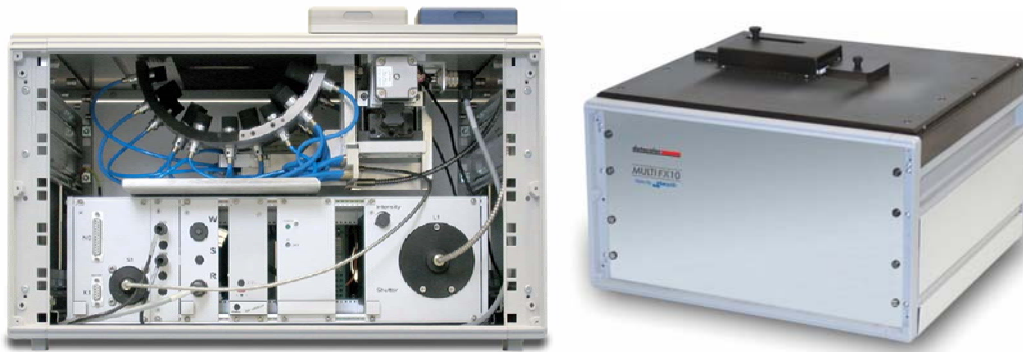


Figura 1.29: Vista interior (izquierda) y frontal (derecha) del espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10.

En este tipo de instrumento, del un conjunto de 10 ángulos de observación e iluminación (Tabla 1.2) seis de estos están específicamente diseñados para la medida de pigmentos de interferencia, mientras que cinco de estos pueden ser usados para la medida de muestras de partícula metálica estándar de acuerdo con los estándares DIN 6175 y ASTM E2194. Los ángulos de observación e iluminación del MultiFX10 han sido especificados usando el método “protractor” mostrado en la Figura 1.30. Los ángulos de iluminación y recepción pueden cada uno variar desde la izquierda 0° a la derecha 180° . Los ángulos especulares positivos están entre la reflexión especular y la iluminación (receptor 1) mientras que los ángulos especulares negativos están en el otro lado de la reflexión especular (receptor 2). Como ya se avanzó antes, la segunda generación de pigmentos de interferencia se puede caracterizar, controlar y evaluar bastante bien usando 2 ángulos ($+15^\circ$ y -15°) de observación en la dirección especular cercana para cada uno de los 3 ángulos (25° , 45° y 75°) de iluminación, que forma un conjunto total de seis geometrías. Como ya vimos en la Figura 26, medidas para cada uno de estos ángulos especulares los pigmentos de interferencia proporcionan colores diferentes. Para caracterizar completamente la segunda generación de pigmentos de interferencia tenemos que evaluar el color para el grupo de 6 geometrías de ángulos que conforman la línea de interferencia. Por tanto, denominamos a ese grupo de seis geometrías angulares de iluminación y observación “ángulos de interferencia”, cumpliéndose siempre que sus ángulos especulares tipo “cis” y “trans” son iguales. Con lo que los ángulos especulares especificados en los estándares DIN y ASTM son denominados “ángulos metálicos”, y conforman la línea aspecular.

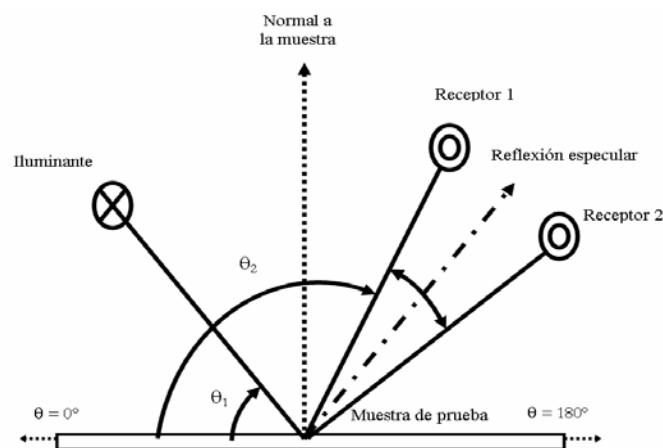


Figura 1.30: Esquema básico del diseño de ángulos de iluminación, reflexión especular y reflexiones especulares que sigue el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10.

Para acabar esta sección, la empresa X-Rite, como contrarrespuesta a la innovación científico-tecnológica del modelo Datacolor FX10, lanzó al mercado en otoño pasado el nuevo espectrofotómetro multi-ángulo X-Rite MA98 (Figura 1.31), con algunas novedades como la incorporación de un segundo ángulo de iluminación, el ángulo especular “trans” (-15 deg), y, varios ángulos de observación fuera del plano convencional iluminaci3n/observaci3n, con lo que permite una evaluaci3n preliminar a nivel tridimensional. Recientemente, de nuevo la Universidad de Alicante, a trav3s del Grupo de Visi3n y Color, ha adquirido este nuevo instrumento, pero no ser3 incluido en la comparativa que se describir3 en esta memoria. Pero, no cabe duda, que ser3 utilizado en breve plazo para compararlo a nivel de prestaciones con su “hermano menor” (MA68II) y el Datacolor FX10.



Figura 31: Espectrofot3metro multi-3ngulo X-Rite MA98.

La aparici3n en el mercado del espectrofot3metro X-Rite MA98 supone un paso convergente m3s hacia la implementaci3n en la pr3ctica de espectrofot3metros multi-3ngulo tridimensionales, es decir, capaces de medir la sBDRF (*spectral bidirectional reflectance distribution function*) de cualquier tipo de material. As3, desde hace aproximadamente una d3cada se encuentran contribuciones cient3ficas sobre gonio-espectrofotometr3a integral [Haneishi, et al. 1998; Voss, et al. 2000], algunos basados en dise1os optomec3nicos m3s flexibles que el del FX10, como los modelos Zeiss GK311M y Avian GCMS-3B (Figura 1.32), otros adaptados a partir de goniofot3metros [Arney, Heo, Anderson 2004; Binder, et al. 2008; Li, et al. 2005; Nadal, Thompson 2001] para la medida del brillo, otros que ya usan telespectroradi3metros [Holopainen, Manoocheri, Ikonen 2008; Pointer, et al. 2005; Shaw, Goodman 2008] o c3maras multi-espectrales [Kimachi, Tanaka, Tominaga 2006; Leloup, et al. 2005; Nadal, Obein 2008; Nakaguchi, et al. 2006]. Esta clase de nuevos prototipos en gonio-espectrometr3a integral se est3n aplicando en multitud de campos, desde la caracterizaci3n de la apariencia de obras de arte [Tominaga, Tanaka 2008] hasta la optimizaci3n de la apariencia visual de cualquier material 3ptico en realidad virtual [Dorsey, Rushmeier, Sillion 2007; Dutr3, Bala, Bekaert 2006; Ershov, Kolchin, Myszkowski 2001; Meyer, et al. 2001; Ruppertberg, Bloj 2006; Tsuchida, et al. 2006] para entornos arquitect3nicos, videojuegos y cine 3D, moda virtual, etc.

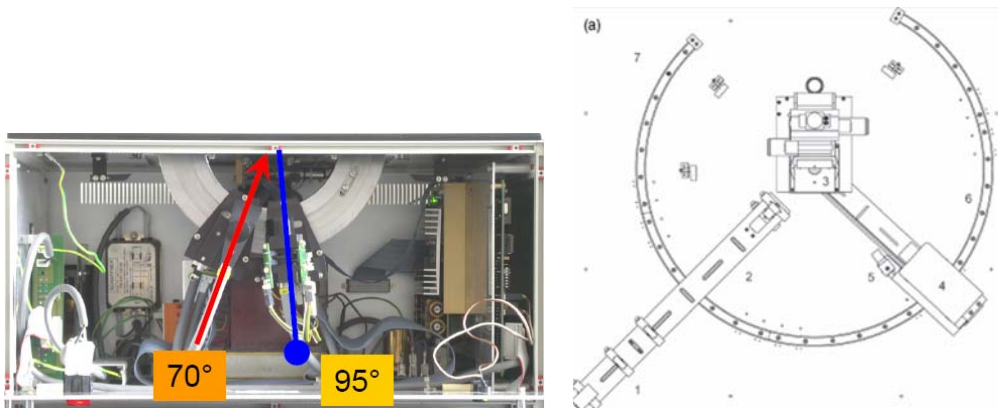




Figura 1.32: Ejemplos de nuevos tipos de instrumentos para realizar gonio-espectrofotometría integral. De arriba a bajo, de izquierda a derecha: modelo Zeiss GK311M, esquema de un montaje gonio-tele-espectroradiométrico, montaje optomecánico con dos carriles para controlar a voluntad las posiciones del sistema de iluminación y de captura con una cámara multi-espectral, y, modelo Avian GCMS-3B.

Históricamente, la primera intercomparación entre espectrofotómetros en Europa fue en 1993. Esta intercomparación sirvió para determinar el estado del arte de medidas de reflectancia espectral y especificación del color de materiales usando espectrofotometría. Cuatro laboratorios petrológicos, procedentes de varios países de la Unión Europea, participaron. Se calibraron los mismos conjuntos de patrones cerámicos coloreados en cada laboratorio. La intercomparación abarcó la geometría 0/45 y las componentes especular incluida y excluida. El resultado fue que aproximadamente la mitad de las medidas hechas por los laboratorios nacionales no estaban de acuerdo con el límite de perceptibilidad cromática ($0.5 \Delta E_{ab}$). Por tanto, estos espectrofotómetros eran inadecuados para aplicaciones industriales. La segunda intercomparación a nivel europeo se empezó en 1997 [Taylor, et al. 2000]. El principal objetivo en este proyecto fue armonizar las medidas de color entre 8 laboratorios nacionales (entre ellos el Laboratorio de Metrología Óptica del CSIC, Madrid) para conseguir un acuerdo de $0.5 \Delta E_{ab}$ al 95 % para colores no fluorescentes, que dio lugar a la publicación de una guía para la buena práctica de medidas de colores opacos y translúcidos [Clarke 2006ab; Gardner 2006]. Esto se logró desarrollando un sistema de determinación y corrección de errores sistemáticos y aleatorios. El segundo objetivo fue extender la capacidad de medida para colores fluorescentes usando el método de monocromador doble en 3 países europeos, y llevar a cabo una intercomparación de materiales fluorescentes para cumplir con los requisitos metroológicos. En cualquier caso, desde entonces aparecen en la literatura contribuciones sobre la intercomparación de espectrofotómetros [Campos, et al. 2004; Hanson, Pointer, Clarke 2004; Hiltunen 2002; Taylor, et al. 2000; Wyble, Rich 2007ab], pero ninguno todavía amplio y exhaustivo sobre espectrofotómetros multi-ángulos para la caracterización del goniocromatismo [Cramer, Gabel 2001]. Esperemos, por tanto, que esta memoria de investigación, con sus resultados preliminares, sirva en el futuro cercano para rellenar un hueco más en este campo de intercomparación de instrumentos de medida del color.

1.4. CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL Y COLORIMÉTRICA DE MUESTRAS GONIO-CROMÁTICAS

Como se ha visto a lo largo de este capítulo, la problemática del color es bastante amplia dado el carácter inter y multidisciplinar del mismo. El color, mejor dicho la percepción de colores, como resultante de la interacción luz-materia-ojo (cerebro) es compleja y está presente a todos los niveles de nuestra vida cotidiana y en numerosos sectores industriales. En Ciencia y Tecnología del Color, una de las tareas básicas, ampliamente usada en todas las aplicaciones industriales, es la caracterización espectral y colorimétrica de materiales, ya sean subproductos y productos finales, como una parte más de cualquier proceso que requiere cierto control metrológico (en este caso, óptico y visual). Esta primera tarea se conecta después, con mayor o menor importancia y frecuencia, con tareas de comparación de lotes, reproducción de colores (formulación, predicción y corrección), etc. Por tanto, la caracterización espectral y colorimétrica de materiales, ya sean de comportamiento óptico normal o especial (goniocromáticos, luminiscentes, electrocromicos, termocromicos, etc), es de capital importancia en investigación básica y aplicada, con una clara orientación de implementación industrial. Así, por ejemplo, ante la aparición en el mercado de nuevos materiales con efectos ópticos y visuales ya habituales o diferentes, como los efectos *glitter*, *sparkle*, etc (Figura 1.33), estén compuestos o no por nuevas micropartículas o incluso ya por nanomateriales (nanopigmentos de origen metálico, orgánico, etc), es muy importante aplicar enseguida procedimientos de caracterización óptica y visual para comprenderlos y usarlos mejor, a veces combinados con otras percepciones sensoriales (tacto, etc), en tecnologías presentes o futuras. Esta última sección de este capítulo se centrará por tanto en la descripción superficial de ciertos parámetros sobre la apariencia visual de materiales [Berns 2000; CIE 2006a; Lozano 2006; Pointer 2003; Schanda 2007], y en particular en información más detallada, que aparecerá posteriormente en los resultados preliminares de esta memoria de investigación, sobre materiales goniocromáticos.

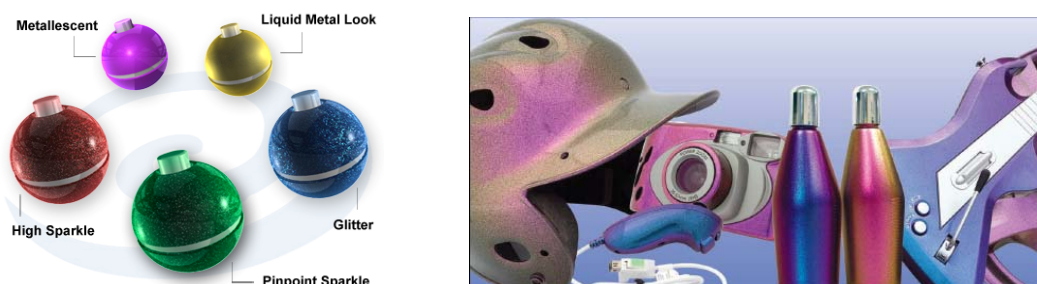


Figura 1.33: Ejemplos de nueva terminología de materiales con efectos visuales novedosos (izquierda) y de productos de consumo recubiertos con pigmentos de efecto óptico y visual (derecha).

1.4.1. Caracterización de la apariencia visual de materiales

En principio es posible medir y controlar el color en cualquier situación que se presente. Sin embargo, las aplicaciones industriales del color son tan extensas y variadas, que en algunas situaciones es necesario definir conceptos particulares y fórmulas asociadas para especificar un problema. Vamos a definir una serie de conceptos que son útiles en muchas áreas de la industria [Berns 2000; CIE 2006a; Lozano 2006; Pointer 2003; Schanda 2007].

SOLIDEZ DEL COLOR

En muchas aplicaciones industriales, no sólo interesa conocer el color de un determinado material, sino también la variación que dicho color puede sufrir debido a su exposición a los agentes externos. La solidez del color de un material nos informa de su resistencia a las variaciones cromáticas producidas por acción de la radiación o de los agentes climáticos.

La forma clásica de evaluar esta decoloración ha sido mediante el empleo de una escala de grises formada por nueve contrastes determinados según la fórmula de diferencia de color de

Adams-Nickerson. Este método ha demostrado su eficacia a lo largo del tiempo, por lo que se difundió universalmente y fue adoptado como norma ISO (1964). Sin embargo, lo ideal para medir la decoloración, es decir, la variación de color, sería utilizar cualquier fórmula de diferencia de color, estableciendo para cada caso (textil, plástico, cuero, etc.) las escalas adecuadas, y para eso la organización internacional de estandarización ISO ha publicado un amplio número de recomendaciones al respecto. Lógicamente, habría que ponerse de acuerdo en cada campo con las escalas a utilizar, de forma que una vez establecidas todos utilizaran la misma.

BLANCURA

El concepto de blancura resulta difícil de establecer. El solo hecho de elegir un blanco de referencia es complicado, y en la mayoría de los casos depende del uso al que se destine. Según Wyszecki y Stiles (1982), la blancura “es el atributo de una superficie difusora bajo una iluminación dada, el cual determina su similitud respecto del color de un blanco de referencia”. Ahora bien, no existe un criterio unánime respecto de la forma más adecuada para medir este atributo en términos de cromaticidad y luminosidad, ya que la evaluación de la blancura es fundamentalmente subjetiva. Debido a ello, no existe una forma única de evaluar la blancura, sino muchas, y el usuario debe elegir en cada caso la que crea más conveniente.

El caso más simple es el que identifica la blancura (W) con la luminancia del objeto, es decir:

$$W = Y \quad (1.45)$$

Otro caso simple consiste en comparar la escala de blancos con la evaluación psicofísica, que puede escribirse como:

$$W = 10\sqrt{Y} \quad (1.46)$$

Otra manera de abordar el problema es haciendo uso de la colorimetría, es decir, no sólo midiendo la reflexión difusa, sino también las coordenadas cromáticas del blanco en cuestión. Así se han desarrollado numerosas fórmulas para la medida de la blancura, algunas han caído en desuso y otras siguen utilizándose, entre ellas la fórmula de MacAdam:

$$W = \sqrt{Y - k \cdot p_c^2} \quad (1.47)$$

donde p_c es la pureza colorimétrica del color y k una constante empírica.

BRILLO

Entre los atributos perceptuales de un objeto se encuentra lo que normalmente denominamos brillo. Aunque generalmente se asocia el brillo con el color, en realidad no está directamente relacionado con él, más aún, existe el hecho real de que el brillo enmascara el color. La sensación de brillo, por el contrario, está directamente relacionada con la distribución espacial del flujo luminoso reflejado en la muestra, dependiendo en mayor o menor grado de la componente especular y de la componente difusa. Las superficies con brillo son básicamente opacas, y pueden pertenecer a objetos metálicos (donde predomina la reflexión especular) o a objetos no metálicos (donde predomina la reflexión difusa).

Existen diferentes aparatos para medir el brillo, denominados brillómetros, pero el método más fiable es utilizar los denominados goniofotómetros [Arney, Heo, Anderson 2004; Binder, et al. 2008; Li, et al. 2005; Nadal, Thompson 2001]. Estos aparatos son básicamente fotómetros en los que la dirección de la luz proveniente de la fuente que ilumina la muestra y la dirección del detector que recoge la luz reflejada en la misma pueden variarse a voluntad. Es decir, permiten conocer la distribución espacial del flujo luminoso. Sin embargo, es preciso conocer además cómo se distribuye dicho flujo alrededor de la componente especular. También

es necesario conocer cómo se modifica la reflectancia con el ángulo de incidencia, lo que es particularmente importante en el caso de brillos metálicos, ya que muy a menudo esta variación de la reflectancia con el ángulo lo que produce es un cambio de color según el ángulo de observación. No obstante, en muchos casos, estos aparatos son espectrofotómetros convencionales a los que se les ha añadido algún accesorio para la medida de la reflectancia con diferentes ángulos. El brillo puede clasificarse de siete maneras diferentes, según la apariencia del mismo:

- 1) *Brillo especular*. Es el producido por la reflexión especular de una fuente de luz. Si la superficie es mate, el efecto es pequeño; si es pulido, el efecto es mucho mayor.
- 2) *Lustre*. En este caso, existe un contraste en el brillo entre las zonas de la superficie que reflejan especularmente y las que no. Para evaluarlo se realizan dos medidas simultáneas, una para el ángulo de reflexión especular y otra para uno intermedio, generalmente entre la dirección incidente y la reflejada. Este tipo de brillo, en muchos casos, realza la textura de la superficie.
- 3) *Brillo rasante (sheen)*. Las superficies muy difusoras y, por consiguiente, poco brillantes tienen, sin embargo, una componente especular importante cuando se aumenta en ángulo de incidencia, es decir, cuando se mide para ángulos rasantes.
- 4) *Definición de imagen*. Este caso se aplica a materiales muy pulidos, tanto que pueden reflejar imágenes con bastante definición, evaluando incluso el grado de rugosidad superficial con medios interferométricos [Streitberger, Dössel 2008]. Se puede definir como el grado de perfección de la reflexión especular. Puede medirse evaluando cuánto varía la magnitud del haz reflejado para ángulos pequeños respecto de la dirección del haz reflejado especularmente.
- 5) *Halo (haze)*. (1) Dispersión de la luz en una superficie brillante de una muestra responsable de la aparente reducción del contraste de los objetos vistos por reflexión en la superficie. (2) Porcentaje de la luz dispersada por reflexión en una muestra que tiene su superficie pulida entonces una parte de esta luz se dispersada en ángulos diferentes al ángulo de reflexión especular. Básicamente es lo mismo que el caso anterior, sólo que se aplica a pulidos de inferior calidad. Se mide, pues, de la misma forma, sólo que para ángulos mayores.
- 6) *Uniformidad del brillo*. Este tipo de brillo se evalúa en superficies donde la textura es importante. La uniformidad mide la ausencia de textura. Para determinarla se utilizan métodos visuales de comparación.
- 7) *Direccionalidad del brillo*. Esta característica se observa por la variación de brillo que se produce en una muestra cuando se rota en el plano horizontal a la misma. Suele ocurrir en superficie con textura como terciopelos, o en superficies que hayan sido pulidas en una sola dirección. Para evaluar esta característica se emplean, como en el caso anterior, métodos visuales.

OPACIDAD

Este concepto intenta determinar la capacidad de una muestra de un determinado material para impedir el paso de la luz. La opacidad de una lámina de material se define como la relación, en tanto por ciento, entre el factor de luminancia de la lámina situada sobre un fondo negro (Y_0) y el factor de luminancia propio del material (Y_∞). El factor de luminancia propio del material se determina midiendo el factor de reflexión de la lámina cuando debajo de la misma se ha colocado un número tal de láminas del mismo material que hace que duplique el número de dichas láminas no modifique el resultado:

$$opacidad = 100(Y_0 / Y_\infty) \quad (1.48)$$

Recordemos que el *factor de luminancia* se define como la relación entre las luminancias medidas por reflexión o transmisión, en el objeto en cuestión y en difusor o transmisor perfecto, idénticamente iluminados. Dado que es una relación de luminancias, es

adimensional, y por tanto es equivalente a la relación entre el flujo luminoso reflejado (o transmitido) y el incidente.

Este método presenta el problema de medir los valores intrínsecos (Y_∞ o L_∞) que siempre son incómodos de calcular. Se puede entonces soslayar este problema haciendo la medida sobre fondo blanco, es decir, sustituyendo L_∞ por L_b , factor de luminancia sobre un blanco normalizado. En este caso, hay que tener cuidado con la calibración y posterior control del blanco normalizado.

GRADO DE METARISMO

Para cada sensación de color existen infinitos estímulos que lo producen, fenómeno conocido como *metamerismo*. Es decir, dos colores (o luces) son metámeros cuando poseyendo diferentes distribuciones espectrales producen, bajo ciertas condiciones, la misma sensación de color. Ahora bien, esto significa también que, si cambian las condiciones, pueden dar lugar a sensaciones de color diferentes (Figura 1.34). Dos colores metámeros podrían, por ejemplo, parecer idénticos bajo una iluminación determinada y distintos bajo otra iluminación, lo que en algunos casos, como en los textiles, puede ser dramático. En algunos casos prácticos resulta, pues, importante evaluar de alguna forma el metamerismo, lo que se hace mediante la definición del *grado de metamerismo*.

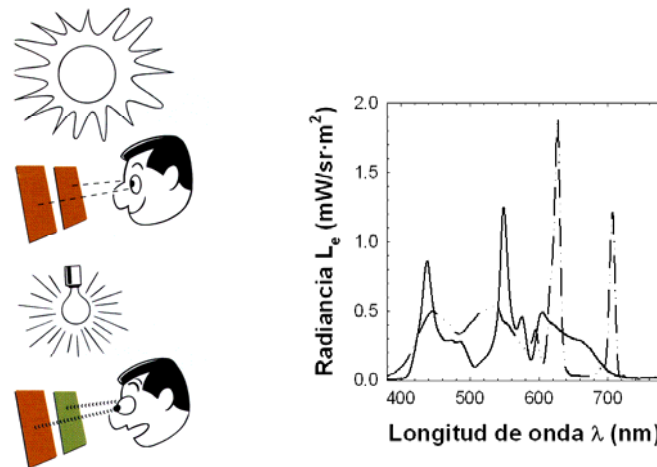


Figura 1.34: Descripción del fenómeno visual del metamerismo (izquierda) y ejemplo real (derecha), donde las distribuciones espectrales de potencia radiante de la piel humana, iluminada bajo luz diurna (línea continua) y reproducida en una pantalla LCD (línea discontinua), no son iguales espectralmente hablando, pero la apariencia del color es la misma en ambos casos al igualarse los valores tristímulo XYZ relativos en cada caso.

Cuando se intenta igualar un color dado, existen dos formas de hacerlo. Primero, se puede realizar una igualación *isomérica*, es decir, igualando las curvas de absorción (o curvas de reflexión espectral) de ambos colores. En este caso, la igualación es perfecta y segura, es decir, sin problemas de metamerismo. Sin embargo, esta igualación sólo suele ser posible si se conocen los colorantes originales con los que se ha obtenido la muestra. El segundo caso de igualación se refiere precisamente a las igualaciones metaméricas, o sea, aquéllas en las que las curvas de reflexión espectral no coinciden, pero bajo ciertas condiciones de iluminación y observación los colores se ven iguales. Esto suele ocurrir cuando no se conocen las colorantes originales con los que se ha obtenido la muestra, o cuando se trata de igualar colores con diferente sustrato o material base. En estos casos es cuando más problemas de metamerismo se presentan, ya que al cambiar de iluminación, por ejemplo, la igualdad entre los colores puede dejar de existir. Para estos casos, se define el grado de metamerismo como la diferencia entre las curvas de reflexión espectral de dos muestras que se ven iguales (igualación metamérica) bajo unas determinadas condiciones de iluminación y observación. Si la diferencia entre las dos curvas es pequeña, la probabilidad de que bajo otro iluminante se mantenga la igualación metamérica será grande. Por el contrario, si la diferencia entre ambas curvas es grande, esta

probabilidad de igualación será pequeña, y diremos que tienen un alto grado de metamerismo. Una fórmula sencilla propuesta por Judd para calcular esta diferencia es la siguiente:

$$M = \left[\sum \{S(\lambda)R_1(\lambda) - S(\lambda)R_2(\lambda)\}^2 \right]^{1/2} \quad (1.48)$$

donde $S(\lambda)$ es la distribución espectral del iluminante y $R_1(\lambda)$ y $R_2(\lambda)$ son las curvas de reflexión espectral correspondientes a cada muestra.

La CIE define también el *índice de metamería CIE*, para lo cual se calcula la anterior deferencia, pero tomando como iluminante de referencia el D65 y como iluminante de ensayo el A o, si conviene, el correspondiente a una lámpara fluorescente determinada. El *índice de metamería UNE* expresa la diferencia de color que puede aparecer cuando dos muestras opacas y no fluorescentes, similar y uniformemente coloreadas en la zona de medición, que se ven iguales bajo un iluminante de referencia, se observan bajo un iluminante de ensayo.

1.4.2. Caracterización del goniocromatismo

Como se ha podido apreciar a lo largo de las páginas anteriores, la caracterización óptica y visual de materiales goniocromáticos no es nada sencilla, más bien al contrario. Hagamos pues en esta última sección de este capítulo una síntesis de todo lo anterior, incorporando algunos de los temas abiertos más importantes al respecto para el futuro próximo en este campo.

Como se ha descrito, podemos considerar al diseño y fabricación de pigmentos metalizados y perlados, sobre todo éstos últimos, de un nivel de exigencia y dificultad técnica rozando siempre los límites del conocimiento y la ingeniería en física y química del color. En particular, con los pigmentos de interferencia de segunda generación, los fabricantes (Merck, BASF, etc) son capaces de controlar el grosor y la forma, entre otras variables, de la capa de óxido metálico que recubre a las micro-láminas de sustrato (mica, etc), tal como se visto ya en la Figura 1.20. Ahora bien, este comportamiento goniocromático se presenta tanto por reflexión como por transmisión (Figura 1.35), proporcionando un color complementario por transmisión respecto al color resultante por reflexión.

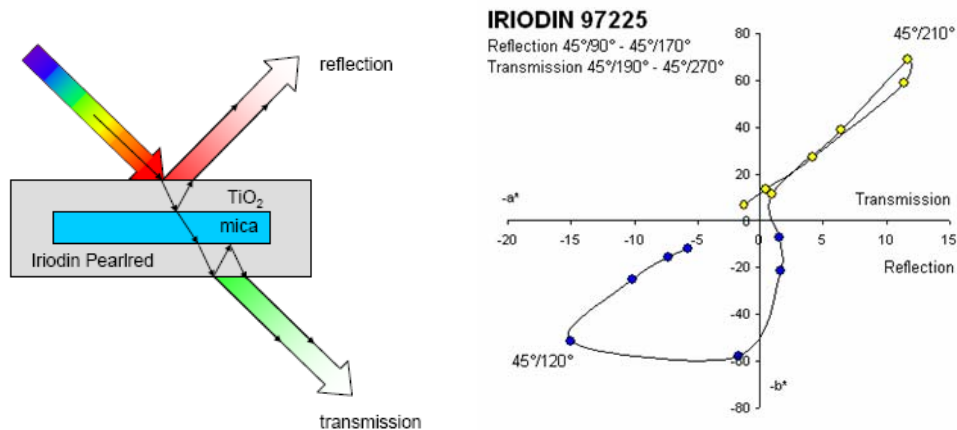


Figura 1.35: Esquema (arriba) de la generación de colores complementarios por reflexión y transmisión en materiales goniocromáticos. Ejemplo a la izquierda con la muestra Iriodin 97225 de la empresa Merck.

Las ecuaciones 1.43 y 1.44 asociadas a la Figura 1.23 muestran que los factores de reflectancia espectral pueden variar para la misma muestra en función del ángulo de incidencia, el grosor del óxido metálico, su índice de refracción, etc. Así, por ejemplo, a mayor grosor del óxido metálico, el color resultante se desplaza a nivel espectral a longitudes de onda más largas (Figura 1.36, izquierda). En cambio, para ángulos de incidencia más planos o rasantes, el pico

de máxima reflectancia espectral se traslada hacia longitudes de onda más cortas (Figura 1.36, derecha).

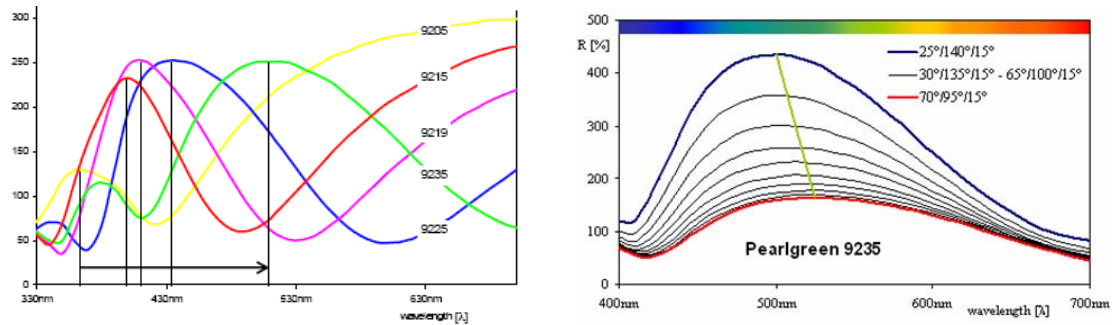


Figura 1.36: Ejemplos de variaciones del factor de reflectancia en muestras goniocromáticas variando: izquierda, el espesor del óxido metálico; derecha, el ángulo de incidencia.

Respecto a las geometrías de medida del goniocromatismo más idóneas, ya se ha visto que lo ideal es tener más de 5 geometrías, y si es posible, que algunas de ellas estén asociadas de tal forma que compartan el mismo ángulo especular, es decir, que formen parte de la denominada “línea de interferencia”, a diferencia de la “línea aspecular”. Por tanto, cambiando el ángulo de iluminación se pueden obtener diversas líneas especulares de la misma muestra, todas ellas válidas, aportando nueva información sobre el comportamiento cromático integral del material (Figura 1.37). Sin embargo, aunque los valores absolutos de los ángulos especulares involucrados pueden ser iguales, los ángulos respectivos de iluminación y observación nos indican que ninguna relación angular entre ellos puede hacerse. O sea, que las geometrías no pueden invertirse. Por ejemplo, si el ángulo de iluminación en 45 deg y el ángulo de observación es 110 deg, el ángulo especular será 25 deg. Aunque un ángulo de iluminación de 110 deg y un ángulo de observación de 45 deg produjeran el mismo ángulo especular, la observación sería de tipo “trans”, con lo que ninguna comparación entre medidas daría resultados visuales idénticos. Así, entre ángulos especulares tipo “cis (+)” y “trans (-)” se produce un desplazamiento (trans \rightarrow cis) a nivel espectral hacia longitudes de onda más largas (Figura 1.38). A nivel colorimétrico, esto acarrearía evaluaciones colorimétricas no simétricas aún girando la muestra 180 deg sobre su normal colocada en la apertura de un espectrofotómetro multi-ángulo [Baba, Suzuki 1999; Chorro, et al. 2008]. La razón principal de esta no-reversibilidad cromática, o anisotropía cromática, se debe a que en numerosos casos, como en el esquema de la Figura 1.20, la capa de óxido metálico sobre el sustrato no es plana, sino de grosor variable, con lo que no es igual a nivel óptico, y por supuesto visual, iluminar y ver por un lado/plano que por otro.

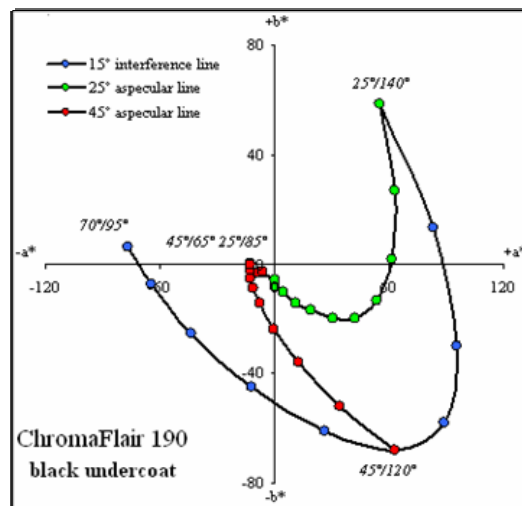


Figura 1.37: Ejemplos de varias líneas espectrales de medida sobre la misma muestra goniocromática.

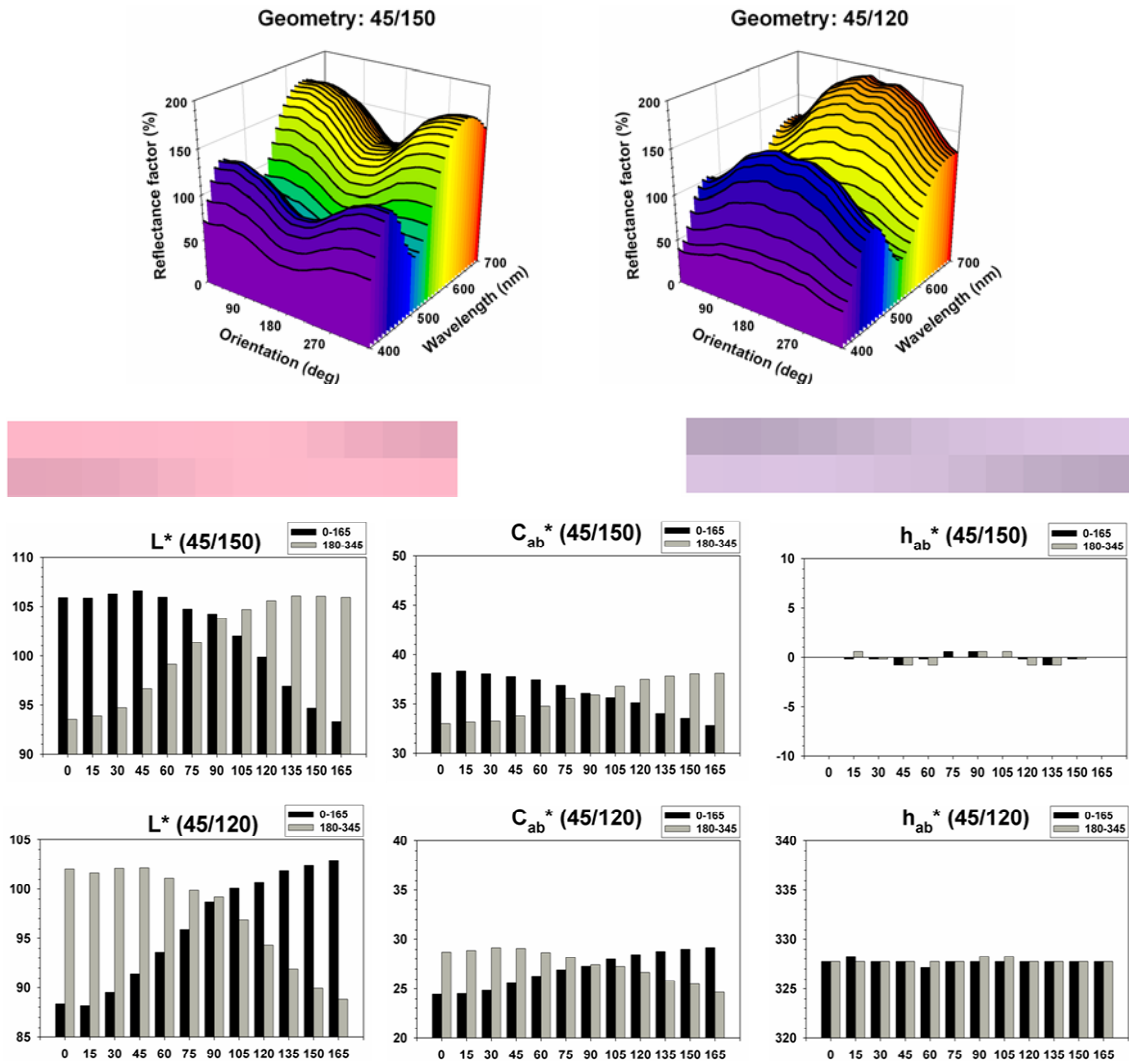


Figura 1.38: Resultados que demuestran la no reversibilidad cromática en una muestra goniocromática (Colorstream T20-02 Arctic Fire Exterior (T20-02) PSD 5-40 μm Rutile) medida con un espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10 girándola alrededor de su normal sobre la apertura del instrumento desde 0 a 360 deg, con pasos de 15 deg. El ejemplo que se muestra corresponde a las geometrías 45/150 trans y 45/120 cis. Si hubiera reversibilidad cromática los barras grises y negras, asociadas a los valores correspondientes $L^*C_{ab}^*h_{ab}^*$, para cada orientación deberían ser de la misma altura (igual valor). Se muestra en medio de la figura la simulación de la variación de color de la muestra a medida que se va rotando sobre la apertura del instrumento para ambas geometrías de medida. Como se puede ver, hay sobre todo variación de claridad (L^*) y croma (C_{ab}^*), pero no de ángulo-tono (h_{ab}^*).

Ante esta problemática, cuál es la mejor forma de visualizar los efectos ópticos de esta clase de pigmentos. Las recomendaciones sobre las geometrías idóneas para la medida de estos pigmentos nos dan una serie de pistas. La visualización de una muestra goniocromática, inclinándola arriba y abajo, como si de un espejo se tratara (Figura 1.39, arriba), aporta poca información de color. Lo mismo pasaría dentro de una cabina típica de iluminación (Figura 1.39, centro; Figura 1.40, izquierda), con iluminación difusa, inclinando arriba y abajo la muestra, y ni aún así nos acercamos a percibir los colores a lo largo de la línea aspecular. En cambio, moviendo la muestra de forma paralela al suelo, arriba y abajo, estamos simulando al menos los colores perceptibles a lo largo de la línea de interferencia (Figura 1.39, abajo). Por tanto, ante esta nueva complejidad en la visualización correcta, alguna empresa fabricante,

como la alemana Merck, ha diseñado ya una cabina luminosa especial, sin todavía intención de comercializarla (Figura 1.40, derecha).

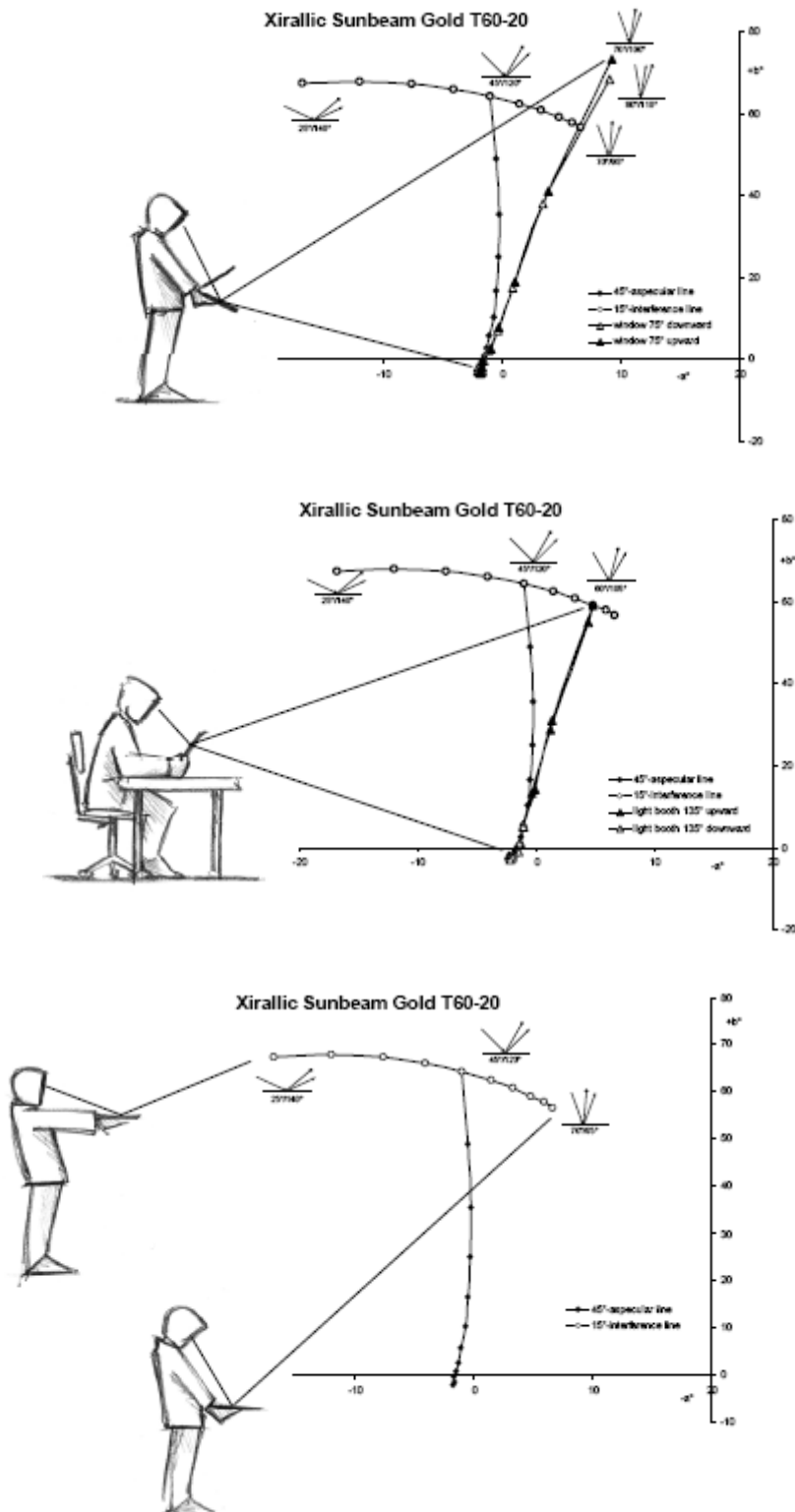


Figura 1.39: Varios procedimientos para visualizar los colores posibles una muestra gonioscópica: arriba, inclinando arriba-abajo; centro, dentro de una cabina luminosa, inclinando arriba y abajo; abajo, de forma paralela al suelo.



Figura 1.40: Cabina luminosa típica (izquierda) y cabina especial de Merck, Gonio-Vision-Box™ (derecha).

En resumen, que al menos un espectrofotómetro multi-ángulo con capacidad de proporcionar geometrías de medida asociadas a líneas especular y de interferencia sería un buen punto de partida para la caracterización del goniocromatismo. Solamente con este tipo de instrumento, o en su versión tridimensional utilizando un montaje optomecánico y una cámara multispectral (Figura 1.32), se puede obtener la sBDRF de un material gonicromático, parámetro que sintetiza su comportamiento óptico (espectral) en todas las direcciones posibles de visualización. Por tanto, ante cualquier aplicación industrial como las citadas anteriormente (pinturas y recubrimientos para el sector automovilístico, realidad virtual, etc) donde sea importante el conocimiento integral del comportamiento óptico y visual de esta clase de materiales, parece imprescindible disponer de un instrumento de las características descritas anteriormente para llevar a cabo tareas como el desarrollo de bases de datos multispectrales, sistemas de formulación de colores metalizados y perlados, etc. Veamos, por ejemplo, a continuación, y para acabar este capítulo la problemática que existe con la formulación de colores metalizados y perlados.

PROBLEMÁTICA DE LA FORMULACIÓN ÓPTICA DEL GONICROMATISMO

En reproducción del color con tintes y pigmentos, la formulación óptica de colorantes es el resultado del conocimiento del comportamiento óptico y visual de los colorantes en interacción con la luz y con el sustrato o material base en el que se adhieren o mezclan. En cualquier industria aplicada del color, el conocimiento del comportamiento espectral y colorimétrico de la base de datos sobre colorantes y sustratos es de gran importancia en el desarrollo de dos tareas esenciales: 1) el cálculo de la gama de colores reproducibles con cada combinación de sustrato y colorantes; 2) la predicción del color resultante a partir del cálculo de la receta óptima (por coste, estabilidad, etc) de colorantes y sustrato que pretende igualar un color de referencia. En ambas tareas, es capital disponer de un instrumento de medida del color, y, en el caso de trabajar con materiales gonicromáticos, mejor un espectrofotómetro multi-ángulo, como ya se ha demostrado. En este último caso, cabe recordar que con iluminación direccional sobre los pigmentos de interferencia, el color final es el resultado de la combinación de efectos aditivos y sustractivos de la interacción luz-materia en el sustrato y las partículas de pigmento (Figura 1.24). En ángulos de observación muy cercanos a la dirección especular, la luz final saliente se debe a efectos de interferencia óptica (mezcla aditiva), y a medida que vamos aumentando el ángulo especular va aumentando la proporción de luz saliente debida a la absorción selectiva de los pigmentos y el sustrato (mezcla sustractiva) (Figura 1.41). La zona de transición se encuentra entre 20 y 30 deg de ángulo aspecular, produciéndose en numerosos casos cambios bruscos a nivel espectral, que se convierten en cambios abruptos de tonalidad (Figura 1.42).

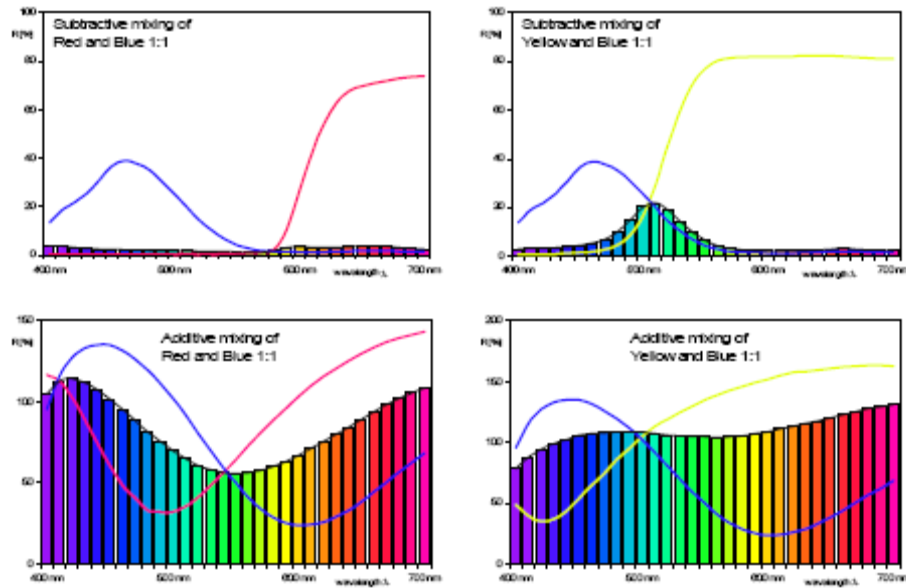


Figura 1.41: Ejemplos espectrales de mezcla sustractiva (arriba) y aditiva (abajo) de colores.

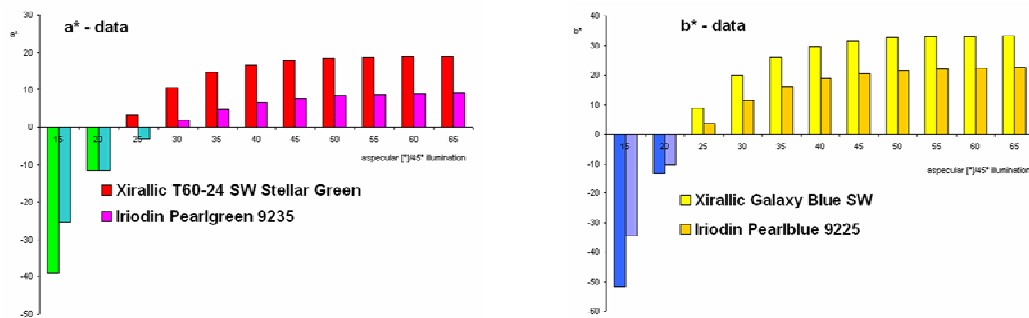


Figura 1.42: Cuatro ejemplos de variaciones de color en las coordenadas CIE-a*b* en función del ángulo aspecular cuando se han iluminado las muestras a 45 deg.

Esto se complica más cuando habitualmente se mezclan en el material-sustrato tanto pigmentos convencionales (sólidos) con los de efecto metalizado y/o perlado (Figura 1.36), con lo que el reto para comprender en profundidad todas las interacciones posibles crece exponencialmente [Cramer 1999; Cramer 2002; Eterradosi, Pesquis, Mikel 2009; Kann, Maznev 2002]. Así, por ejemplo, combinando el mismo tipo de pigmento sólido en varios tipos de pigmentos de interferencia (Figura 1.43, izquierda), los colores resultantes queda caracterizados claramente por la forma “T” que conforman las líneas especulares y de interferencia. En cambio, combinando un pigmento de interferencia con un pigmento metalizado (Al) y un pigmento sólido en proporciones diferentes, los resultados cromáticos son todavía más variables, pero siguiendo aparentemente alguna pauta oculta (Figura 1.43, derecha). En cualquier caso, sea la combinación entre pigmentos sólidos, metalizados y/o perlados, el usuario/cliente desea obtener una réplica de la receta-color de tal forma que la apariencia cromática sea la misma que la del color de referencia (estándar) bajo cualquier geometría de medida/visualización, sin necesidad de saber de partida el material sustrato, los pigmentos y sus proporciones utilizados en el color de referencia (por ejemplo, igualar la apariencia de un color perlado entre materiales químicamente diferentes). Esto implica que la aparición de metamerismo por variación de la geometría de visualización deber ser la mínima posible (Figura 1.44). O sea, que en estos casos se trata de una igualdad multi-color, que solamente no puede basarse en la igualdad del color (cálculo de la receta) para una sola geometría de medida, sino para varias simultáneamente. Hablamos por tanto de igualaciones multi-metaméricas [Medina

2002], o, en el mejor de los casos, en igualaciones multi-espectrales, siendo ambas el actual reto de la Ciencia y Tecnología del Color en este campo teórico-aplicado. Veamos algunas pistas al respecto para aportar luz hacia la solución final.

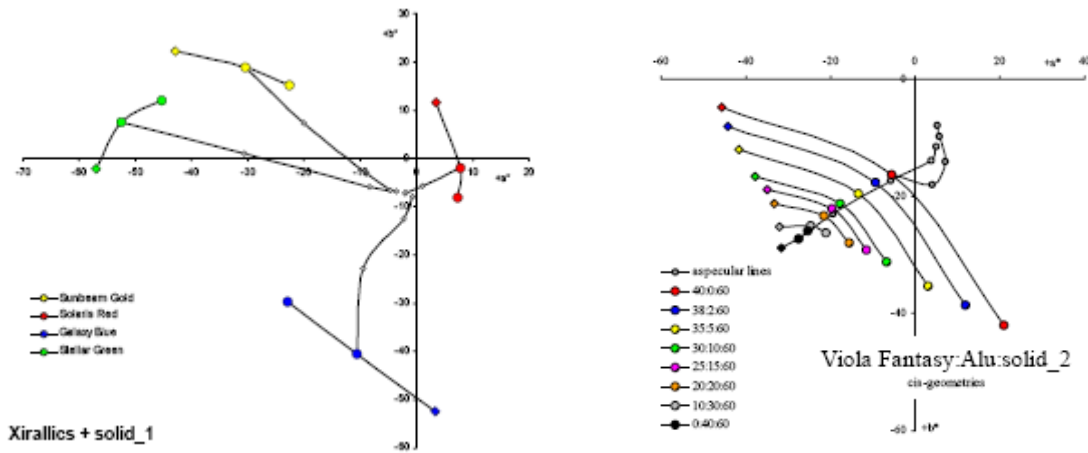


Figura 1.43: Mezclas de pigmentos de interferencia y sólidos. Izquierda: resultados de varios pigmentos Xirallic con el mismo pigmento sólido. Derecha: resultados del pigmento Viola Fantasy con pigmento de Al y otro pigmento sólido en proporciones diferentes.

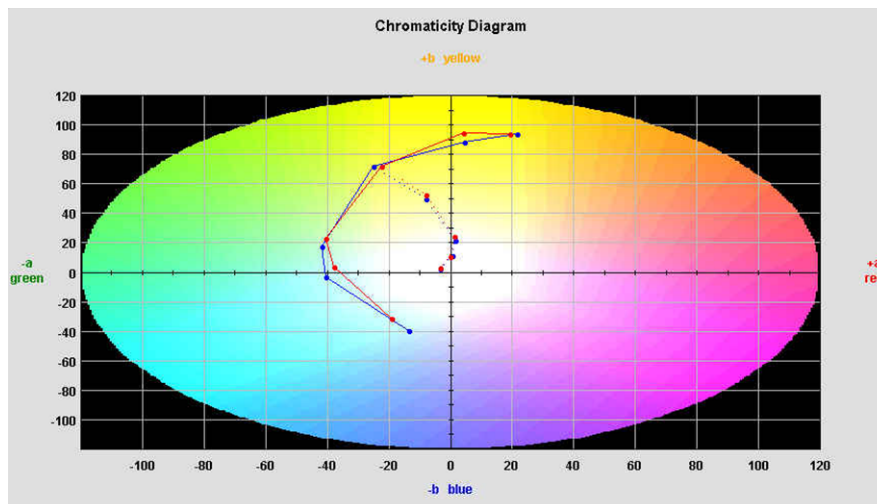


Figura 1.44: Ejemplo en el diagrama cromático CIE-a*b* de la igualación multi-metamérica de una muestra gonicromática. La línea aspecular parece mejor replicada que la línea de interferencia.

En reproducción del color con tintes y pigmentos en diferentes sectores industriales (textiles, tintas de impresión, plásticos, recubrimientos, etc) juegan un papel importante los modelos de interacción luz-materia dentro del material o sustrato coloreado. En general, los modelos teórico-aplicados parten de las teorías de Lorenz-Mie y Kubelka-Munk. Realmente, la segunda teoría [Berns 2000; Emmel 2003; McDonald 1997; Völz 2002] deriva de la primera, a partir de una versión mucho más generalizada denominada teoría de la transferencia radiativa para medios homogéneos e inhomogéneos [Bohren 1995; Bohren; Dogariu 2000; da Silva, et al. 2003; da Silva, et al. 2004; Doicu, Wriedt, Eremin 2006; Huffman 1983; Mishchenko, Hovenier, Travis 2000; Mishchenko, Travis, Lacis 2006; Pierce, Marcus 1997] aplicando ciertas condiciones de validez y de contorno. Los fenómenos ópticos básicos que se modelizan en dichas teorías son la absorción (reducción de la intensidad del haz luminoso incidente) y la difusión, o dispersión o *scattering* (desviación de los fotones en direcciones diferentes a la

original), todos ellos provocados por considerar que el índice de refracción de cada material (sustrato, partículas pigmentarias, etc) tienen una parte real (componente dispersiva) e imaginaria (componente de absorción) [Larruquert 2006]. A nivel macroscópico o fenomenológico, para fines de igualación de colores por formulación de tintes y pigmentos se trabaja con las constantes de absorción K y difusión S , que a su vez dependen de parámetros microscópicos como las secciones eficaces de absorción y difusión de las partículas pigmentarias, sus índices de refracción (complejos), tamaño y forma, concentración, etc. Con estas dos constantes macroscópicas de absorción y difusión se puede modelizar sin grandes dificultades los factores de reflectancia y transmitancia espectral de cualquier combinación de sustratos coloreados con tintes y pigmentos [Berns 2000; Emmel 2003; Gilabert 2002; Gilabert, Martínez-Verdú 2007; McDonald 1997; Völz 2002].

Ahora bien, aunque todas estas teorías se aplican a diferentes campos (astrofísica, meteorología, biomedicina, etc), por ejemplo, estimando el tamaño de cualquier partícula microscópica [Shu, et al. 2006; Xu 2002], o incluso nanoscópica [Scaffardi, et al. 2005], éstas funcionan siempre y cuando se verifiquen en los casos aplicados todas las condiciones de contorno y validez [Vargas, Niklasson 1997abc; Vargas 1999; Yang, Kruse 2004; Yang, Kruse, Miklavcic 2004]; Yang, Miklavcic 2005ab; Yang, Miklavcic, Kruse 2007]. Así, por ejemplo, la teoría de Lorenz-Mie se basó inicialmente en predecir el comportamiento óptico de un medio compuesto por partículas esféricas, sin interacción múltiple entre ellas [Auger, Sout, Martínez 2005; Etherden, et al. 2004]. Cuando se pretende considerar la interacción entre muchas partículas, ya sean esféricas o no, se habla entonces de difusión o *scattering* múltiple [Bloch, Sève 2003; Elias, Elias 2002; Mackowski 1994; Maheu, Gouesbet 1986; Maheu, Letoulouzan, Gouesbet 1984; Mudgett, Richards 1971; Roy, Sharma 2005; Tonon, et al. 2001; Vargas 1998; Vargas 2003], que a su vez conecta con la derivación intermedia de la teoría general de transferencia radiativa para múltiples canales o teorías multi-flujo. En el caso concreto de la igualación de colores mezclando colorantes, las constantes macroscópicas K y S se derivan a partir de considerar medidas espectrofotométricas basadas en la esfera integradora [Arancibia-Bulnes, Ruiz-Suárez 1999; Dombrosky, Randrianalisoa, Baillis 2006; Liu, et al. 2005; Molenaar, Bosch, Zijp 1999; Vargas 2002; Vargas, Niklasson 1997d; Vargas, Niklasson 2001; Yang, Hersch 2008], es decir, con iluminación difusa y observación direccional, y con solamente modelizando 2 flujos radiantes de entrada y salida en el material coloreado, ya sean considerados homogéneos o inhomogéneos [Egan, Hilgeman, Reichman 1973; Reichman 1973; Vargas 1999]. Por tanto, en el caso de desear afrontar con cierto éxito la modelización de la interacción por absorción y difusión de pigmentos sólidos (supuestamente esféricos) con pigmentos gonicromáticos (no esféricos, aunque alineados con la superficie del sustrato), se debe tener en cuenta nuevas contribuciones científicas en este campo considerando varias geometrías de medida bidireccionales [Elias, Simonot, Menu 2001; Shu, et al. 2006; Simonot, Elias 2004; Simonot, Elias, Charron 2004] y partículas pigmentarias no esféricas [Elias, Elias 2004; Gonçalves, Marti 2003; Mishchenko 1993; Xu 2003].

Como estamos apuntando la aplicación de la teoría general de transferencia radiativa, en su versión simplificada de la teoría de Kubelka-Munk a 1 (K/S) y 2 constantes (K y S) ha tenido un gran éxito de implementación industrial en las industrias de reproducción de colores [Berns 2000; Emmel 2003; Gilabert 2002; Gilabert, Martínez-Verdú 2007; Karbast, Moradian, Astaban 2008; McDonald 1997; Völz 2002]. Así, las mismas empresas fabricantes de espectrofotómetros para la medida del color suelen también desarrollar y comercializar, a veces en colaboración con grandes multinacionales de química de colorantes, programas informáticos (software de formulación de color) que integran la creación de una base de datos de colorantes y sustratos caracterizados espectral y colorimétricamente con una biblioteca de colores reproducibles, y, el cálculo de recetas (concentraciones) de color posibles a partir los datos espectrales y colorimétricos del color de referencia. En los actuales softwares de formulación de color se aplica de momento las teorías de Kubelka-Munk de 1 constante (K/S) y 2 constantes (K y S), si bien recientemente van apareciendo en la literatura contribuciones sobre cómo adaptar la teoría Lorenz-Mie con *scattering* múltiple (multi-flujo) en estos sectores industriales [Curiel, Vargas. Barrera 2002; Frisvad, Christensen, Jensen 2007; Joshi, Shah, Mehta 2003; Joshi, Vaidya, Shah 2001]. No obstante, aunque los algoritmos de implementación de las variantes de la teoría de

Kubelka-Munk a 2 flujos o multi-flujo son conocidas en la literatura científica, como estamos describiendo, las compañías de los softwares comerciales guardan celosamente esta información en la documentación técnica de sus productos, aunque actualmente todas ellas se vanaglorian de aplicar teoría multi-flujo, cuando a ciencia cierta no hay forma de verificarlo.

En cualquier caso, el reto está en la formulación óptica de colores metalizados y perlados. Y a este respecto, cuando la complejidad computacional supone un inconveniente al implementar vía programación las nuevas contribuciones indicadas arriba para geometrías bidireccionales, partículas pigmentarias no esféricas, la mezcla aditiva por interferencia óptica de multi-capas, etc, otros grupos de investigadores aportan nuevas soluciones esperanzadoras con enfoques completamente empíricos apoyándose en nuevas técnicas matemáticas de obtención de conocimiento oculto a partir de cantidades ingentes de datos multidimensionales. Estas nuevas contribuciones se basan esencialmente en la adaptación de técnicas de *data mining*, y en particular análisis de componentes principales e independientes [Agahian, Amirshahi 2008; Attarchi, Amirshahi 2009; Berns 1997; Koirala, et al. 2008; Tagaki, Watanabe, Baba 2005; Tagaki, Sato, Baba 2007; Tzeng, Berns 2005], a los datos multispectrales asociados a la caracterización de sustratos y pigmentos metalizados y perlados mediante multi-gonio-espectrofotometría [Medina 2008]. A grandes rasgos, los coeficientes de los vectores asociados matemáticamente a los espectros de reflectancia de los pigmentos y sustratos par varias geometrías de medida en concentraciones diferentes sirven como escalares para establecer reglas lineales de mezclas de pigmentos, con lo que la transformación final de escalares a concentraciones verdaderas (el objetivo final del cálculo de una receta) se convierte en un paso intermedio al final de todo el procedimiento. Veremos pues si en los próximos años estas innovaciones en Ciencia y Tecnología del Color se incorporan progresivamente en el campo de la reproducción del color, y en particular en el super-reto de la igualación multi-color asociada a pigmentos metalizados y perlados. En cualquier caso, no cabe duda que la comprensión de la interacción luz-materia-ojo en este campo está lejos de resolverse completamente a nivel teórico y aplicado, con lo que en sí esta sub-disciplina de la Óptica y las Ciencias de la Visión, con un marcado carácter interdisciplinar, va a seguir siendo muy dinámica en las próximas décadas.

2. Definición del proyecto

Esta memoria de investigación asociada a mis estudios de doctorado supone el arranque de una línea de investigación de largo recorrido que se pretende desarrollar el Grupo de Visión y Color (http://www.ua.es/area/vision_color) del Departamento de Óptica, Farmacología y Anatomía de la Universidad de Alicante. Presentamos a continuación los antecedentes que han conducido a desarrollar esta línea de investigación dentro de este grupo de investigación y las líneas maestras de actuación para los próximos años. Ya, en el capítulo siguiente, se hará una breve síntesis de la originalidad y novedad de esta línea de trabajo, así como su interés industrial

2.1. CONSIDERACIONES INICIALES

El Grupo de Visión y Color es un equipo humano joven y multidisciplinar, compuesto por varios doctores en Física y personal en formación investigadora procedente de varias carreras universitarias (Física, Ingeniería Química, Ciencias de la Visión, etc), comprometido en la búsqueda de soluciones científico-tecnológicas donde la visión humana, como resultante de la interacción luz-materia-ojo, juegue un papel importante en:

- el desarrollo y la optimización de procesos industriales, incluidos prototipos;
- la seguridad y el confort visual de actividades laborales y de ocio.

Su principal actividad científica y de transferencia tecnológica se centra en la Ciencia y Tecnología del Color, estudio de las teorías y técnicas que sirven para diseñar, fabricar y medir objetos coloreados, con campos de aplicabilidad tan variados como:

- la coloración de materiales (fibras textiles, cuero, plásticos, pinturas, tintas de impresión, cosmética, etc) y su formulación óptica a partir de colorantes básicos;
- el cálculo de diferencias de color entre objetos, incluso imágenes;
- la caracterización óptica y perceptual, incluso a nivel tridimensional, de materiales especiales (metalizados y perlados, fluorescentes, texturados como la piedra natural y artificial o la baldosa cerámica, etc);
- la luminotecnia (caracterización óptica de lámparas, diseño de iluminación, etc);
- y, la reproducción digital del color (gestión de color, fotografía digital, pantallas de visualización, impresión digital, etc).

Pero otro campo activo de investigación básica y aplicada, claramente en expansión a nivel mundial, y transferible a varios sectores industriales (automoción, multimedia, etc) es la Ergonomía de la Visión (protección ocular a radiaciones, etc; psicología de la iluminación y el color, señalización especial, análisis visual de tareas, fatiga y rendimiento visual delante de pantallas, practicando deportes, usando vehículos, etc).

El laboratorio de Visión y Color (GVC-UA) dispone de un amplio grupo de instrumentos de medida y caracterización óptica y colorimétrica de materiales y fuentes de luz, desde instrumentos para medir el color sin contacto con la muestra, ya sea opaca, translúcida o transparente, hasta instrumentos para caracterizar la apariencia del color de materiales metalizados, iridiscentes o fluorescentes. También disponemos de una amplísima colección de libros especializados y de normativas científico-tecnológicas, nacionales e internacionales (ISO, CIE, etc), sobre Tecnología del Color, Fotometría y Ciencias de la Visión en general, con lo cual el grupo siempre está en conocimiento de las últimas novedades a nivel científico y tecnológico de estos campos tan interdisciplinares.

Como grupo de investigación recientemente consolidado con la concesión de nuevo subproyecto público financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación dentro del Plan Nacional I+D+i 2008-2011 dentro del Programa de Investigación Fundamental. En este subproyecto de investigación (“Nuevos métodos de caracterización espectral y perceptual de materiales especiales”, ref.: DPI2008-06455-C02-02), al igual que en el anterior (“Desarrollo e implementación industrial de nuevo sistema de medida y gestión del color. Ampliación de las gamas de colores industriales. Ref.: DPI2005-08999-C02-02), se enmarca claramente en la Ciencia y Tecnología del Color, con una clara orientación hacia la investigación aplicada, previa a la transferencia de tecnologías y resultados de investigación para empresas que así les interese. Fue en el desarrollo de varias tareas ligadas al proyecto anterior donde se materializó la idoneidad de indagar en la idoneidad de desarrollar en profundidad todo lo referente a la caracterización del goniocromatismo, siendo uno de los campos más abiertos y menos comprendidos de la Ciencia de Materiales, Óptica, y Colorimetría.

Así, a principios del año 2006, el Grupo de Visión y Color (GVC-UA) adquirió un espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10, el primero de sus características instalado hasta ahora en España, tanto a nivel universitario como empresarial. Ese mismo año, y aprovechando el impulso de difusión desde Datacolor y la empresa Luciano Aguilar SA (distribuidora en exclusiva en España de Datacolor), se organizó a principios de julio un seminario de colores especiales en la Universidad de Alicante con la colaboración de ambas empresas, contando con la presencia del consultor de color W.R. Cramer, especialista mundial de colores metálicos y perlados, miembro del comité técnico estadounidense ASTM 2.12 (*Measurements of Metallic and Pearlescent Colors*) y del *Detroit Color Council*. En ese seminario técnico, cuyo material docente se encuentra en la web del grupo, se expuso los puntos clave para comprender toda la problemática que engloba la caracterización del goniocromatismo, incluso su formulación óptica con espectrofotómetros de esfera integradora. Parte de esta documentación se ha usado en el capítulo anterior para enlazar todos estos aspectos.

Fruto de este seminario técnico, en el que asistieron representantes de más de 50 empresas nacionales e internacionales, el grupo realizó pre-contacts de articulación I+D+i con varias empresas en los años siguientes, destacando PPG Ibérica SA (Valladolid), Grupo Antolín Ingeniería (Burgos), Nabersa (Valencia), Merck Pigments España (Mollet del Vallés), BASF

Coatings (Guadalajara), SICPA (Madrid) y Maymó Cosméticos SA (Barcelona). Si bien, estos pre-contactos no se han consolidado todavía en proyectos I+D+i de colaboración, ya sea con fondos públicos o privados, el grupo de investigación (GVC-UA) no cederá en su empeño en comprender a fondo la problemática de la caracterización del goniocromatismo y sus posibles implementaciones industriales. Así, por ejemplo, en el año 2008 ha consolidado la colaboración con el consultor de color W.R. Cramer, así como con el Departamento de Ciencia del Color de la Universidad de Leeds (<http://www.colour.leeds.ac.uk/>, contacto: R.M. Luo y C. Li, siendo el primero el actual Director de la división 1, Visión y Color, de la CIE), y con la Escuela Politécnica Federal de Lausana (<http://people.epfl.ch/rd.hersch>, contacto: R.D. Hersch). A nivel nacional, se ha establecido una colaboración estrecha en este campo con el Grupo de Metrología Óptica del CSIC, liderado por Joaquín Campos Acosta. En concreto, a principios del año 2007, realicé una estancia en el Instituto de Física Aplicada del CSIC llevando conmigo el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10 para realizar el estudio de exactitud y trazabilidad que se presenta en los resultados preliminares de esta memoria. Otra colaboración nacional consolidada al mismo nivel ha sido la establecida con el Departamento de Color y Óptica Oftálmica del Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen (AIDO) de la Comunidad Valenciana.

Aunque no continuaré con esta línea de investigación, dado que desde el año 2008 me he incorporado a otro grupo de investigación dentro de la Universidad de Alicante, y sin relación directa con la Ciencia y Tecnología del Color, el GVC-UA seguirá adelante con esta línea de trabajo. En particular, dentro del reciente proyecto I+D+i concedido con fondos MICINN se encuadran dos objetivos específicos denominados:

- caracterización espectral y perceptual de materiales goniocromáticos
- formulación óptica de pigmentos goniocromáticos

A continuación, se describen brevemente las etapas a desarrollar dentro de cada objetivo específico señalado justamente arriba, y en clara conexión con esta memoria de investigación.

2.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL Y PERCEPTUAL DE MATERIALES GONICROMÁTICOS

Las tareas a desarrollar en el actual proyecto MICINN DPI2008-06455-C02-02 del Grupo de Visión y Color asociadas a la caracterización del goniocromatismo son:

Etapas 1: Comparación de multi-gonio-espectrofotómetros. En primer lugar, se analizarán y compararán los niveles de exactitud (reproducibilidad) y precisión (repetibilidad) de varios espectrofotómetros multi-ángulos, tanto propios (como el Datacolor MFX-10) como de otras entidades colaboradoras (CSIC-IFA y AIDO), utilizando una base lo más amplia y común de muestras goniocromáticas (metalizadas, perlescentes, etc). Esto incluirá también el desarrollo de algoritmos de conversión de datos espectrales y colorimétricos entre los instrumentos estudiados. Esto, que corresponde esencialmente a esta memoria de investigación, se ampliará en breve plazo con la incorporación en este estudio del espectrofotómetro X-Rite MA98, recientemente adquirido por el GVC-UA.

Etapas 2: Medida de la BDRF de diversos tipos de materiales goniocromáticos con multi-gonio-espectrofotómetro adaptado. Gracias a que la apertura de medida de nuestro equipo multi-ángulo Datacolor MFX-10 es orientación superior, es posible colocar un goniómetro de gran resolución angular para muestras grandes, de forma que girando progresivamente la muestra se puede realizar medidas espectrales completas de la función de reflectancia bi-direccional (BDRF). Por tanto, en esta etapa se pretende evaluar el comportamiento BDRF completo, o goniocromático tridimensional, del catálogo disponible de muestras goniocromáticas (metalizadas, perladas, *glitter*, *sparkle*, etc). Esta etapa ya ha sido parcialmente cubierta con la presentación de una contribución reciente al CIE Expert Symposium on Advances in Photometry and Colorimetry (Torino, 2008).

Etapas 3: Desarrollo de un sistema de captura y medida gonio-multi-espectral. A partir de la adquisición de un sistema comercial de captura y medida multi-espectral, basado en una cámara digital, se construirá un sistema óptico-gonio-mecánico, con iluminación controlada, de

medida multi-espectral para evaluación del goniocromatismo de materiales texturados y/o tridimensionales. Por tanto, en esta etapa se pretende evaluar el comportamiento BDRF completo, o goniocromático tridimensional, del catálogo disponible de muestras goniocromáticas, y ampliado con muestras tridimensionales.

Etapas 4: Comparación de medidas goniocromáticas del nuevo instrumento respecto otros tipos disponibles. Una vez se disponga de dos instrumentos de medida del goniocromatismo, uno basado en el Datacolor MFX-10 y otro basado en un sistema comercial de captura multi-espectral, se realizarán las medidas oportunas para comparar sus prestaciones a nivel de exactitud (reproducibilidad) y precisión (repetibilidad), así como el desarrollo de algoritmos de conversión de los datos espectrales y colorimétricos entre ambos instrumentos.

Etapas 5: Simulación vía realidad virtual del goniocromatismo de diversos tipos de materiales. A partir de las etapas previas, ésta pretende centrarse en la implementación industrial de los datos de apariencia visual (espectrales y perceptuales) de materiales goniocromáticos en sistemas de simulación de realidad virtual, que sirven de apoyo en industrias como las de componentes (plásticos y textiles) de interiores para vehículos, o la de tintas de seguridad, en vistas de ofrecer al técnico y a los usuarios finales una percepción visual más realista de un entorno visual simulado compuesto por varios materiales goniocromáticos, diversas fuentes de luz, y distintas ubicaciones del usuario.

2.3. FORMULACIÓN ÓPTICA DE PIGMENTOS GONIOCROMÁTICOS

Las tareas a desarrollar en el actual proyecto MICINN DPI2008-06455-C02-02 del Grupo de Visión y Color asociadas a la formulación óptica de pigmentos goniocromático son:

Etapas 1: Generación de base de datos de colorantes: caracterización espectral y colorimétrica de colorantes sólidos y de efecto (metalizados, perlados, etc). Previo a las etapas siguientes, se desarrollará una base de datos de colorantes de efecto a partir de varios de los hitos marcados en el objetivo específico anterior. En particular, efectuando evaluaciones espectrales y perceptuales de series graduales (de concentración) de colorantes sólidos y de efecto sobre materiales diversos (pinturas, plásticos, etc) se obtendrán los comportamientos espectrales y direccionales de absorción y difusión (scattering), así como otros parámetros de rendimiento colorimétrico (poder de coloración, de recubrimiento, etc) para generar dicha base de colorantes normales y especiales. Esto también supondrá analizar las formas de interacción físico-química, y sobre todo óptica, de colorantes normales y de efecto dentro del mismo medio, en cantidades y configuraciones (tamaños, formas, etc) diferentes, puesto que en este caso se producirán interacciones entre las reglas de mezcla aditiva de colorantes de efecto (por interferencia óptica, por ejemplo) y sustractiva de colorantes sólidos (teoría de Lambert-Beer para objetos transparentes, y, teoría de Kubelka-Munk para objetos translúcidos y opacos).

Etapas 2: Modelización espectro-matemática de la formulación de colorantes normales. Sin descontar previamente, si fuera necesario, la aplicación de conceptos y datos basados en la interacción físico-óptica del scattering múltiple de materias colorantes en un medio (extensión de la teoría de Kubelka-Munk, teorías multi-flujo), esta etapa se focalizará en la aplicación de técnicas de *data mining* (sobre todo aplicación de componentes principales e independientes) para calibración espectro-matemática de la base anterior de colorantes sólidos (normales). El hito a alcanzar será establecer un procedimiento de obtención de las concentraciones de una receta de color de cualquier material a partir de su comportamiento espectral y colorimétrico calculando sus escalares en *data mining* y encontrando la conexión matemática entre dichos escalares y las concentraciones incógnitas. Esto implicaría a posteriori estudiar las prestaciones (efectividad, repetibilidad, etc) del diseño de sistema convencional de formulación de color (basado en la teoría de Kubelka-Munk) con respecto al nuevo algoritmo de igualación de color desarrollado. Si finalmente se consigue el éxito científico-técnico, estaremos en disposición desde la UA de articular rápidamente acciones de transferencia tecnológica (patentes compartidas, empresas de base tecnológica, etc).

Etapas 3: Modelización espectro-matemática de la formulación de colorantes goniocromáticos. Siguiendo un procedimiento similar a la etapa anterior, pero con el reto computacional y matemático de gestionar datos multi-espectrales, esta etapa se focalizará en la

aplicación de técnicas de *data mining* (sobre todo aplicación de componentes principales e independientes) para calibración espectro-matemática de la base anterior de colorantes de efecto (metalizados, perlados, etc). El hito a alcanzar será establecer un procedimiento de obtención de las concentraciones de una receta de color de cualquier material a partir de su comportamiento espectral y colorimétrico calculando sus escalares en *data mining* y encontrando la conexión matemática entre dichos escalares y las concentraciones incógnitas. Esto implicaría a posteriori estudiar las prestaciones (efectividad, repetibilidad, reducción del metamerismo geométrico, etc) del diseño de sistema convencional de formulación de color (basado en la teoría de Kubelka-Munk, y con instrumentación de esfera integradora) con respecto al nuevo algoritmo de igualación de color desarrollado. Si finalmente se consigue el éxito científico-técnico, estaremos en disposición desde la UA de articular rápidamente acciones de transferencia tecnológica (patentes compartidas, empresas de base tecnológica, etc).

Etapas 4: Diseño y desarrollo de un software integral de formulación de colores de efecto basado en un multi-gonio-espectrofotómetro. Con los hitos anteriores consolidados (base de datos de colorantes normales y de efecto, y, algoritmos de igualación del color basados en técnicas de *data mining*), se pretende diseñar y desarrollar una primera versión completamente operativa de un software de formulación de colores de efecto, incluso mezclando colorantes sólidos, con un interfaz básico que gestione entre otras tareas: la ampliación de la base de datos de colorantes y muestras de color, la entrada de datos multi-espectrales, el cálculo de recetas de color, y, si cabe, incluso a nivel iterativo, la corrección de color a partir de la incorporación de datos simulados y/o reales de la receta de color. Si finalmente se consigue el éxito científico-técnico, estaremos en disposición desde la UA de articular rápidamente acciones de transferencia tecnológica (patentes compartidas, empresas de base tecnológica, etc).

3. Originalidad y novedad de la propuesta. Interés industrial

Tal como se ha ilustrado en las páginas previas, resulta innegable el carácter interdisciplinar (que depende de otras disciplinas) y multidisciplinar (que se puede aplicar a otras disciplinas) de esta línea de investigación, la caracterización del goniocromatismo, con una clara orientación de transferencia de resultados de investigación hacia varios sectores industriales. En cuestión de varios años se verá entonces el alcance y el éxito a nivel socio-económico de las investigaciones teóricas y aplicadas realizadas en el GVC-UA. Como se decía antes, existen grandes perspectivas de articular en varios meses algunas colaboraciones I+D+i con empresas con prestigio a nivel nacional, incluso a nivel internacional, alrededor de esta línea de investigación.

En cuanto a la originalidad y novedad de esta línea de investigación, no cabe duda que la caracterización del goniocromatismo es un tema candente, bastante abierto, y sin una comprensión integral a corto plazo, en Ciencia y Tecnología del Color. En particular, los resultados preliminares presentados en esta memoria son la proyección de aplicar recientes contribuciones en este campo, como la norma ASTM E2214 (2008) [Wyble, Rich 2007ab], donde todavía no han aparecido estudios comparativos completos de repetibilidad y exactitud entre espectrofotómetros multi-ángulos. Por tanto, esta memoria de investigación supone un gran impulso a la línea de investigación descrita en el capítulo anterior.

4. Resultados preliminares

Como se ha avanzado en capítulos previos, esta memoria de investigación tiene como fin mostrar los resultados obtenidos tras aplicar varios ensayos de repetibilidad, reproducibilidad y exactitud sobre el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10, propiedad de Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante. Así, y antes de aplicar los métodos expuestos en el capítulo 1, se hará una breve presentación de la base de datos de muestras de color que se ha diseñado y elaborado para tales fines. De esta forma, la presentación de los resultados será en cierta manera sistemática a medida que se vayan aplicando los métodos señalados anteriormente.

4.1 ESTABLECIMIENTO DE UNA BASE DE DATOS DE MUESTRAS GONICROMÁTICAS

Las medidas y pruebas que se han realizado para el análisis de exactitud y precisión se han realizado con dos espectrofotómetros multiángulo el FX10 de DataColor y el MA68II de X-Rite. Con el FX10 se han realizado todas las pruebas ya que es el instrumento que tenemos actualmente en nuestro laboratorio. A estas medidas se le han unido las medidas realizadas por el Centro Tecnológico de AIDO con su espectrofotómetro multi-ángulo MA68II. Para la realización de este estudio se han dispuesto de dos tipos de muestras:

- Para el análisis de repetibilidad y reproducibilidad entre dos instrumentos (FX10 y MA68II): 91 muestras metalizadas y perladas (Figura 4.1; ver ANEXOS, Tabla A1 y Figuras A1-A10) proporcionadas por distintas casas comerciales en varios catálogos o muestrarios habituales, y, las muestras de cerámica estándar brillantes y mates cedidas por el Departamento de Metrología del CSIC con sus correspondientes coordenadas cromáticas CIELAB (ver ANEXOS, Tablas A2 y A3)..
- Para el análisis de la exactitud del FX10: las muestras de cerámica estándar brillantes y mates cedidas por el Departamento de Metrología Óptica del CSIC con sus correspondientes coordenadas cromáticas CIELAB (ver ANEXOS, Tablas A2 y A3) respecto el patrón primario de referencia del NPL (Nacional Physics Laboratory del Reino Unido).

El espectrofotómetro FX10 posee un conjunto de 10 geometrías bidireccionales todas ellas con rangos espectrales de 400 a 780 nm. El otro espectrofotómetro MA68II con el cual se cuenta posee 5 geometrías bidireccionales con rangos espectrales de 400 a 700 nm. Como ya se describió, las 5 geometrías bidireccionales del MA68II están dentro del grupo de 10 geometrías de medida del FX10. Y serán por tanto estas cinco geometrías de medida las que se utilizarán para comparar las prestaciones de ambos instrumentos mediante el ensayo de reproducibilidad de que aplicaremos. El iluminante y el observador utilizados son los estándares D65 y 10° (CIE 1964) respectivamente para ambos espectrofotómetros.

Para evitar posibles variaciones en los métodos de cálculo de coordenadas colorimétricas todos los valores de color han sido calculados utilizando el mismo software de cálculo. Los cálculos colorimétricos se han realizado usando los distintos programas que aparecen en las normas CIE 15:2004 y ASTM E0308-06, recopiladas y adaptadas a algoritmos Matlab [Westland, 2002]. Primero se ha realizado una corrección sobre el ancho de banda necesario en todos los análisis mediante el programa *cband*. Luego se han transformado los espectros de reflectancia en valores triestímulo XYZ, luego en coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ y por último en $L^*C^*_{ab}, h^*_{ab}$. Después de haber explicado como se han realizado los cálculos generales para el paso de reflectancias a valores triestímulo y posteriormente a coordenadas colorimétricas pasamos a describir los distintos tipos de análisis realizados.

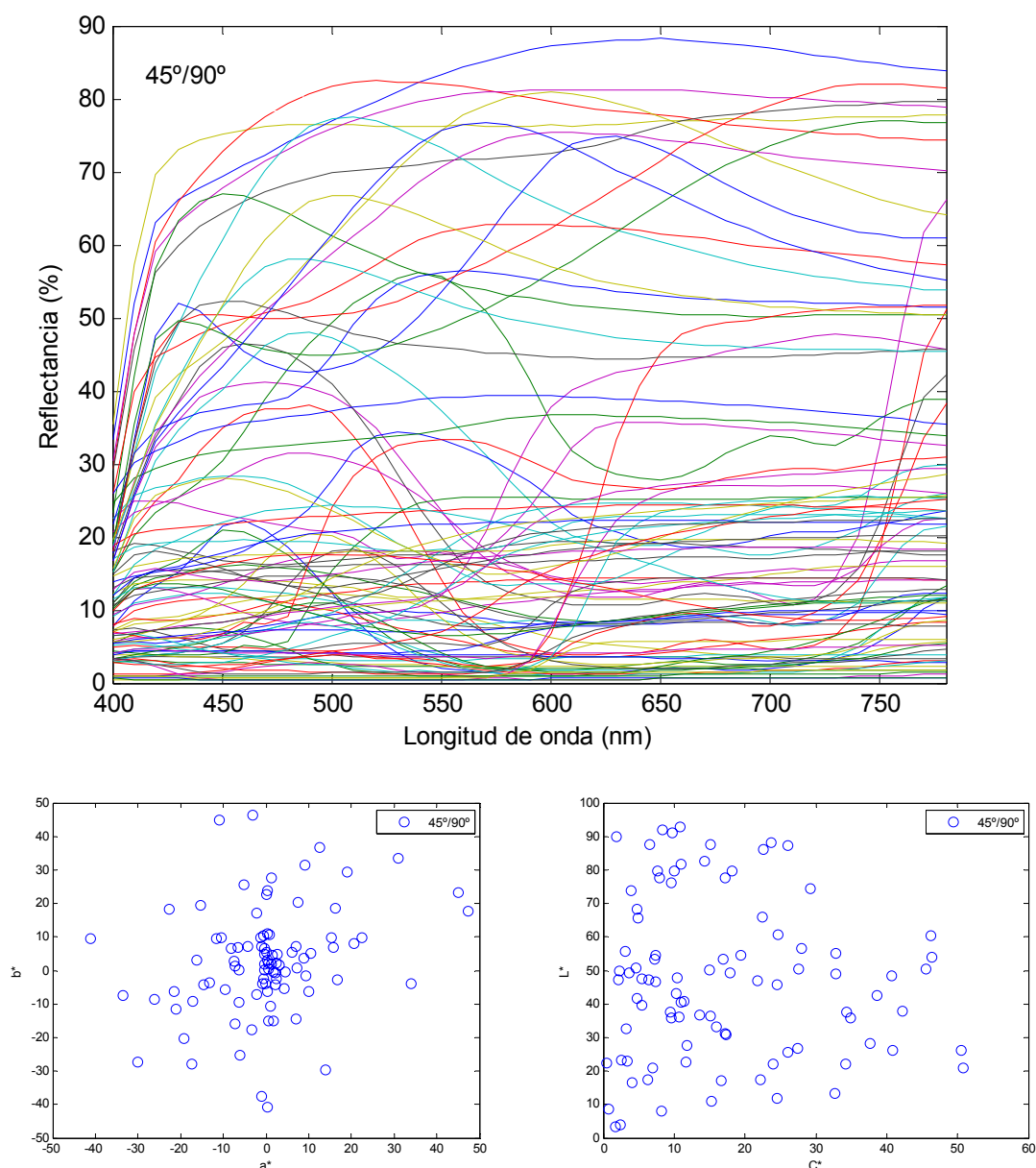


Figura 4.1: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/90 medidos con el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo. En los ANEXOS se presentan las mismas gráficas de resultados para 10 geometrías de medida del instrumento.

4.2 COMPARATIVA ENTRE LOS DOS INSTRUMENTOS

Como se avanzó antes en esta comparativa entre instrumentos multi-ángulo para la medida del color debemos separar entre ensayos de precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y exactitud.

4.2.1. Análisis de la precisión

Para evaluar el rendimiento del espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10 según los estándares de la ASTM E2214-08 [Wyble, Rich 2007ab] primero vamos a analizar la precisión tanto en repetibilidad como en reproducibilidad. En ambos casos, ya que la misma

base de 91 muestras ha sido también medida en AIDO con espectrofotómetro multi-ángulo X-Rite MA68II, podremos comparar directamente ambos instrumentos.

REPETIBILIDAD

Para analizar la repetibilidad a corto plazo del espectrofotómetro multi-ángulo FX10 se han realizado 20 medidas sucesivas (repetibilidad a corto plazo) sin sustitución de la placa blanca que lleva adjunto. Las medidas se han tomado después de haber dejado el instrumento un tiempo razonable (40 minutos aproximadamente) para que se estabilice. Tras este tiempo se ha realizado el calibrado con la misma placa blanca estándar que lleva consigo el instrumento.

A partir de este momento se han tomado las medidas del factor de reflectancia espectral de la muestra blanca estándar sin sustitución para cada una de las geometrías y se han realizado los cálculos definidos anteriormente según la métrica utilizada.

En la Tabla 4.1 vienen enumeradas las distintas métricas, con su número de ecuación descrita en el capítulo 1, utilizadas en filas y su valor en columnas para cada una de las diez geometrías. Se ha considerado a cada una de las geometrías como un instrumento totalmente independiente por lo que para efectos del análisis tenemos 10 espectrofotómetros cada uno con su geometría distinta al resto.

Tabla 4.1. Resultados estadísticos para las medidas a corto plazo de la muestra blanca estándar.

Métrica	Ec.	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°
1. $\Delta R_{440,2\sigma}$	1.18	0,19	0,13	0,14	0,14	0,17	0,20	0,17	0,19	0,17	0,16
2. $\Delta R_{560,2\sigma}$	1.18	0,12	0,07	0,09	0,10	0,11	0,11	0,12	0,13	0,12	0,11
3. $\Delta R_{650,2\sigma}$	1.18	0,11	0,06	0,08	0,08	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09
4. $\Delta X_{2\sigma}$	1.19	0,12	0,07	0,14	0,15	0,17	0,21	0,17	0,14	0,12	0,12
5. $\Delta Y_{2\sigma}$	1.19	0,13	0,08	0,15	0,16	0,18	0,23	0,18	0,14	0,13	0,14
6. $\Delta Z_{2\sigma}$	1.19	0,22	0,14	0,24	0,32	0,33	0,40	0,35	0,30	0,24	0,21
7. $\Sigma \sigma^2 w$	1.20	0,08	0,03	0,10	0,15	0,17	0,25	0,19	0,13	0,09	0,08
8. $V_{xyz} \cdot 10^{-4}$	1.24	0,11	0,11	0,19	0,13	0,15	0,13	0,18	0,15	0,24	0,28
9. $V_{Lab} \cdot 10^{-4}$	1.24	0,05	0,04	0,08	0,06	0,06	0,05	0,08	0,06	0,10	0,12
10. ΔE^2_H	1.26	2,92	8,42	4,64	7,52	3,85	4,22	10,13	12,67	4,42	4,45
11. RMSr	1.30	0,07	0,05	0,08	0,09	0,09	0,11	0,10	0,09	0,08	0,07
12. wRMSr	1.31	0,17	0,12	0,19	0,23	0,24	0,29	0,26	0,22	0,19	0,18
13. MCDF	1.29	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,03

Para representar más fácilmente el análisis de rendimiento de un instrumento (o geometría) se puede utilizar el coeficiente z modificado (Ec. 1.27) para normalizar los resultados a un intervalo de escala común y deducir el mejor rendimiento relativo de éste. El coeficiente z modificado será el siguiente donde X es el valor de una métrica para una geometría dada, μ y σ son la media y la desviación estándar de la media de una métrica respectivamente a lo largo de todas las geometrías. El coeficiente z modificado puede verse como la distancia en unidades de la desviación estándar de una medida respecto a la media.

Una posible forma de representar la repetibilidad de un instrumento (o geometría) mediante métodos univariantes es mediante el uso del coeficiente z -modificado para normalizar los resultados a un intervalo de escala común. En este caso la X hará el papel de la reflectancia del blanco estándar para cada una de las geometrías, μ será el promedio de las reflectancias y σ será la desviación estándar a lo largo de las 10 geometrías en función de la longitud de onda.

Un coeficiente z -modificado cercano al cero indica que la geometría se comporta cercana el valor medio de todas las geometrías para una métrica dada. Pero, los resultados mejores deben aparecer hacia la derecha de la Figura 4.62. Con un rango de escala z -modificado similar a la publicación de referencia [Wyble, Rich 2007a], se puede observar que la geometría 25/140 presenta los mejores indicadores, excepto en la métrica ΔE^2_H de Hotelling (nº 10 de la tabla de arriba). En cambio, otras geometrías de medida presentan indicadores errantes o alternativos alrededor del valor medio $z = 0$. Los autores Wyble y Rich sugieren en su trabajo que la ΔE^2_H de Hotelling puede ser el mejor indicador que discrimine el rendimiento en repetibilidad entre instrumentos puesto que en su análisis, con instrumentos diferentes a los nuestros, proporciona en el rango de valores z -modificados más amplio. Si es así, en nuestro

caso, el rango abarca los valores $[-2, 1]$, estando 6 de las geometrías de medida (25/170, 75/120, 75/90, 45/25, 45/150), siendo la peor en repetibilidad a corto plazo la geometría 45/90. En cambio, si atendemos al criterio de la MCDF (diferencia de color respecto la primera medida, métrica n° 13 en la Figura), la relación entre mejores y peores geometrías de medida varía de nuevo. En sentido absoluto, tal como se muestra en la tabla anterior, los valores de MCDF son bastante inferiores al límite de perceptibilidad, nunca superando los 0.1 unidades ΔE_{ab} , obteniendo los mejores resultados las geometrías 25/140, 45/25, 45/150, 25/170 y 45/60. Combinado ambos indicadores o métricas, podemos concluir que las mejores geometrías de medida en repetibilidad a corto plazo del instrumento para el blanco patrón son 45/25, 25/170 y 45/150.

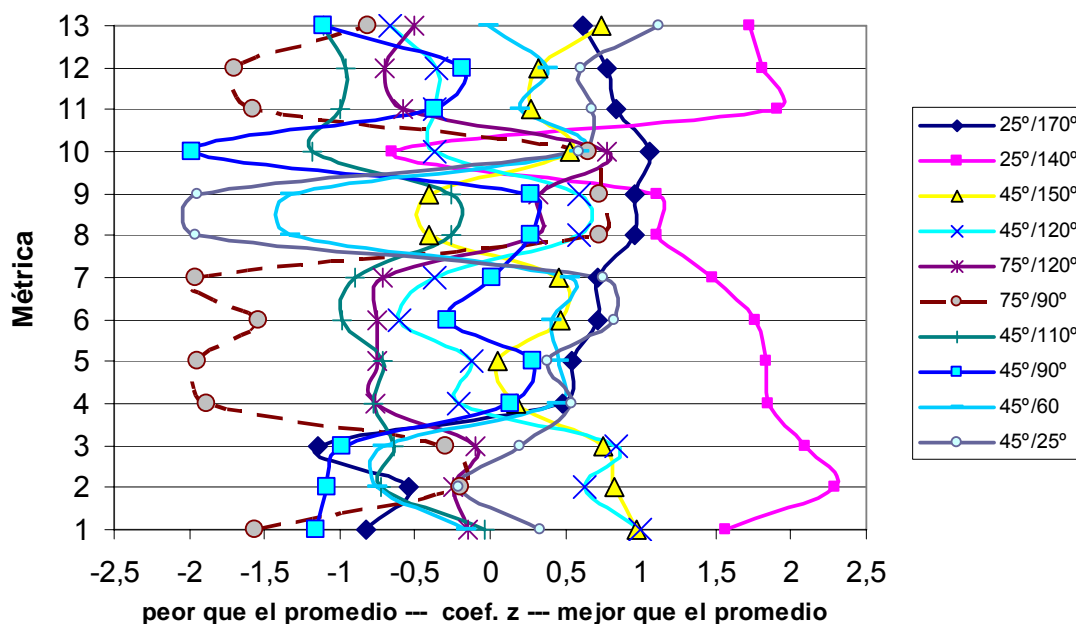


Figura 4.2. Coeficiente z-modificado para datos de la muestra blanca estándar a corto plazo.

Ahora realizaremos el mismo estudio para la muestra especial 75 (MearlinMBlueA6303M) para ver si existe alguna diferencia en cuanto a la repetibilidad a corto plazo cambiando en el ensayo el tipo de muestra. En la Tabla 4.2, al igual que en la Tabla 4.1 se han representado las distintas métricas utilizadas en el análisis para cada una de las geometrías.

Tabla 4.2. Resultados estadísticos para las medidas a corto plazo de la muestra especial 75 (Mearlin MBlueA6303M).

Métrica	Ec.	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60	45°/25°
1. $\Delta R_{440,2\sigma}$	1.18	0,07	0,17	0,29	0,17	0,31	0,24	0,15	0,13	0,14	0,22
2. $\Delta R_{560,2\sigma}$	1.18	0,06	0,26	0,32	0,34	0,36	0,29	0,26	0,27	0,27	0,33
3. $\Delta R_{650,2\sigma}$	1.18	0,06	0,18	0,27	0,24	0,32	0,24	0,21	0,22	0,21	0,28
4. $\Delta X_{,2\sigma}$	1.19	0,12	0,39	0,52	0,39	0,61	0,51	0,50	0,58	0,48	0,50
5. $\Delta Y_{,2\sigma}$	1.19	0,13	0,47	0,57	0,46	0,67	0,55	0,57	0,64	0,55	0,58
6. $\Delta Z_{,2\sigma}$	1.19	0,18	0,27	0,58	0,19	0,62	0,39	0,35	0,45	0,39	0,47
7. $\Sigma \sigma^2 w$	1.20	0,06	0,45	0,94	0,40	1,20	0,71	0,70	0,96	0,69	0,80
8. $V_{xyz} \cdot 10^{-4}$	1.24	0,00	0,18	0,19	0,41	0,60	0,64	0,19	0,10	0,07	0,65
9. $V_{Lab} \cdot 10^{-4}$	1.24	0,03	0,12	0,09	0,16	0,24	0,26	0,13	0,12	0,09	0,66
10. ΔE^2_H	1.26	66,89	148,12	85,34	50,42	59,73	41,27	58,64	19,90	18,29	18,56
11. RMSr	1.30	0,10	0,26	0,42	0,37	0,46	0,29	0,25	0,25	0,27	0,30
12. wRMSr	1.31	0,23	0,71	1,06	0,98	1,16	0,77	0,66	0,67	0,72	0,79
13. MCDF	1.29	0,18	0,40	0,33	0,37	0,30	0,30	0,25	0,19	0,18	0,19

Ahora utilizaremos los datos de la Tabla 4.2 para representar los resultados utilizando el coeficiente z-modificado, al igual que el caso anterior. Al tratarse de una muestra con comportamiento gonicromático, a diferencia del blanco patrón que es mate, los resultados ahora son ligeramente diferentes. Así, por ejemplo, respecto al indicador MCDF, los datos son ya superiores a 0.1 unidades ΔE_{ab} , pero todavía inferiores a 0.5 ΔE_{ab} , que podríamos considerar como límite de perceptibilidad. Comparando de nuevo este indicador con la métrica de Hotelling ($n^\circ 10$), vemos que las mejores geometrías de medida son 45/90, 45/25 y 45/60. Queda pues pendiente si aplicando lo mismo a todo el conjunto de 91 muestras gonicromáticas vamos a obtener resultados consistentes y dilucidar así si algunas geometrías de medida son mejores que otras en cuanto a repetibilidad a corto plazo.

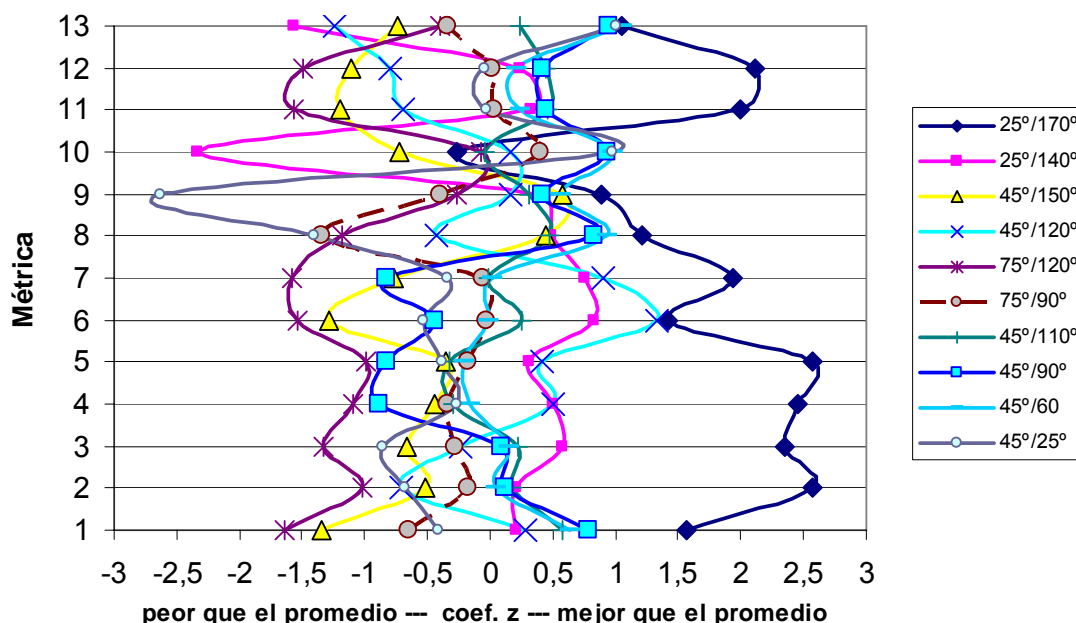


Figura 4.3. Coeficiente z modificado para las diferentes métricas de los datos de la muestra especial 75.

Otro ensayo posible, aprovechando los mismos datos, es verificar si hay o no alguna deriva instrumental en los valores colorimétricos. Podemos representar como varía L^* , C^*_{ab} y h^*_{ab} a lo largo de las 20 medidas. Este tipo de representación es un indicador de la repetibilidad del instrumento ya que se puede observar si las diferentes medidas distan mucho unas de otras y ver la tendencia que siguen. Cualquier presencia de una tendencia o pauta se interpretaría como una deriva instrumental, puesto que no debería existir si el instrumento se rige por leyes aleatorias en la presentación de resultados. A continuación se representarán la claridad, el croma y el tono de las sucesivas medidas del blanco estándar en función del número de medida.

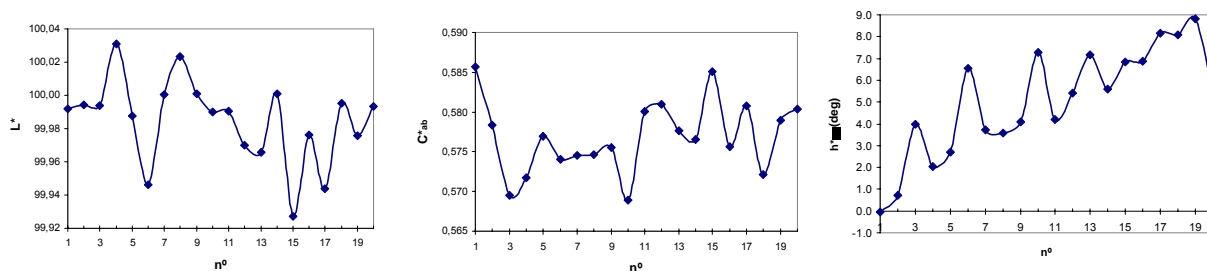


Figura. 4.4. Comprobación de la presencia de deriva instrumental del FX10 para la geometría de medida 45/90 para los valores cromáticos de claridad (izquierda), colorido (centro) y ángulo-tono (derecha).

Las figuras claridad y colorido muestran una variación pequeña ya que cambian su valor en la segunda cifra decimal y con un número tan reducido de medidas, 19, tampoco se puede apreciar una tendencia en el valor de la medida. Para el ángulo-ono aparece una tendencia progresiva a aumentar el valor respecto la primera medida con una diferencia aproximada de 9 deg sobre el resto de medidas, pero que representa en unidades perceptuales un valor muchísimo más pequeño al tener en este caso una muestra acromática como es el blanco patrón. Por tanto, podemos concluir que no existe deriva instrumental en el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX-10. Sería interesante ampliar este estudio usando las muestras especiales, con todas las geometrías de medida, incluso con el espectrofotómetro X-Rite MA68II.

Otra métrica univariante tradicional para calcular la repetibilidad es la MCDM o mínima diferencia de color respecto la media. Para realizar este análisis hemos utilizado las muestras de cerámica NPL, ampliamente usadas en laboratorios de certificación de todo el mundo. Aplicando la Ecuación 1.29 a las reflectancias de cada una de las geometrías y para cada una de las muestras se ha llegado a la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. MCDM del espectrofotómetro FX10 para las muestras NPL en sus 10 geometrías.

NPL	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°
A	0,41	0,63	0,53	0,45	0,33	0,32	0,15	0,07	0,11	0,19
B	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03	0,04
C	0,12	0,20	0,18	0,22	0,19	0,18	0,09	0,09	0,05	0,06
D	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05
E	0,34	0,12	0,10	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
F	0,42	0,29	0,20	0,20	0,17	0,11	0,08	0,06	0,05	0,06
G	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,08	0,09	0,10	0,09	0,13
H	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06
I	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
J	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
K	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05
L	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
M	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
N	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05
Ave.	0,11	0,11	0,10	0,09	0,08	0,07	0,05	0,04	0,04	0,06
Máx	0,42	0,63	0,53	0,45	0,33	0,32	0,15	0,10	0,11	0,19
RMS	0,33	0,33	0,31	0,30	0,28	0,26	0,22	0,21	0,21	0,25

Si en lugar de realizar la diferencia de color sobre la media lo hacemos sobre la primera medida o MCDF para el análisis de la repetibilidad se obtiene la siguiente tabla.

Tabla 4.4. MCDF del espectrofotómetro FX10 para las muestras NPL en sus 10 geometrías.

NPL	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°
A	1,23	2,21	1,96	1,71	1,14	1,12	0,50	0,18	0,13	0,20
B	0,04	0,10	0,07	0,06	0,05	0,06	0,09	0,07	0,05	0,05
C	0,43	0,74	0,66	0,93	0,97	0,89	0,43	0,20	0,12	0,18
D	0,05	0,08	0,09	0,04	0,10	0,04	0,13	0,18	0,30	0,30
E	1,29	0,48	0,39	0,20	0,12	0,11	0,07	0,07	0,05	0,05
F	1,93	0,54	0,48	0,35	0,31	0,23	0,13	0,23	0,30	0,30
G	0,18	0,15	0,29	0,26	0,13	0,11	0,13	0,16	0,13	0,15
H	0,04	0,05	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07	0,06	0,09
I	0,02	0,04	0,04	0,12	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07
J	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
K	0,18	0,22	0,26	0,12	0,07	0,19	0,28	0,32	0,31	0,27
L	0,09	0,16	0,12	0,06	0,04	0,06	0,06	0,05	0,09	0,12
M	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
N	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,08	0,07

Ave.	0,40	0,35	0,32	0,29	0,23	0,22	0,14	0,12	0,12	0,14
Máx	1,93	2,21	1,96	1,71	1,14	1,12	0,50	0,32	0,31	0,30
RMS	0,63	0,59	0,57	0,54	0,47	0,46	0,38	0,35	0,35	0,37

Como se puede observar en las dos tablas anteriores para las muestras mate (de H a N) se obtienen mejores resultados que para las muestras con brillo (de A a G). Comparando las dos métricas, MCDM vs. MCDF, los valores promedios son más pequeños en el primer caso que en el segundo, rayando en este último valores cercanos al límite de perceptibilidad ($0.5 \Delta E_{ab}$) para las geometrías más rasantes (25/170 y 25/140). Estos resultados replantean de nuevo el debate de si es mejor apoyarse en MCDM que en MCDF, sobre todo porque marcan ciertas corrientes de opinión en colorimetría entre ambos lados del Atlántico (NPL-UK vs. NIST-USA). En cualquier caso, y siguiendo el procedimiento convencional, basado en MCDM, los valores obtenidos para el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10 son excelentes en cuanto a repetibilidad a corto plazo (sin sustitución de la muestra).

Ahora aplicaremos el análisis multivariante para comprobar si las diferencias de color son debidas o no a errores aleatorios (H_0 , hipótesis nula). Calculando la matriz de covarianza (Ecuación 1.22) ya que describe un elipsoide de volumen de las diferencias de coordenadas de color $[\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*]$ respecto a la primera medida de la muestra blanca estándar. Esta matriz cuantifica las diferencias de color en las tres dimensiones.

$$S_{\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*} = \begin{pmatrix} 0.00067 & -0.00006 & -0.00035 \\ -0.00006 & 0.00002 & 0.00001 \\ -0.00035 & 0.00001 & 0.00052 \end{pmatrix}$$

$$G_{\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*} = \begin{pmatrix} 24939.3 & 1307.1 & 2951.4 \\ 1307.1 & 889.1 & 586.4 \\ 2951.4 & 586.4 & 984.8 \end{pmatrix}$$

El elipsoide de error total obtenido para la geometría 45°/90° y para un nivel de confianza del 70 % [Völz 2002], el cual indicará que el 70% de todas las medidas de diferencias de coordenadas de color caen dentro del elipsoide o que hay un 70% de probabilidades de que una medida de diferencia de color individual esté dentro del elipsoide. En este estudio se ha utilizado un nivel de confianza del 70%, y no del 90% o 95%, que son los más comunes en la mayoría de trabajos incluso para trabajos de diferencias de coordenadas de color. Si asumimos que la desviación estándar es igual a σ por analogía al caso unidimensional que donde el 95% de los valores medidos caen entre dos veces la desviación estándar positiva y dos veces la desviación estándar negativa ($\pm 2\sigma$), para nuestro caso de distribución 3D será diferente y tendremos que utilizar el 70 % que es el que se ajusta a la desviación estándar [Völz 2002].

Primero se va a representar una figura en 2D con las tres proyecciones del elipsoide de volumen en el espacio de color CIELCH (Figura 4.5). Y para tener una “mejor” representación de la forma y dirección de este elipsoide de volumen se incluye a continuación la Figura 4.8 delcon el elipsoide de volumen de diferencias de coordenadas de color de las 20 medidas de la muestra estándar blanca respecto a la primera medida y en una geometría de 45°/90° en el espacio CIELCH de tres dimensiones junto con sus proyecciones en los planos principales.

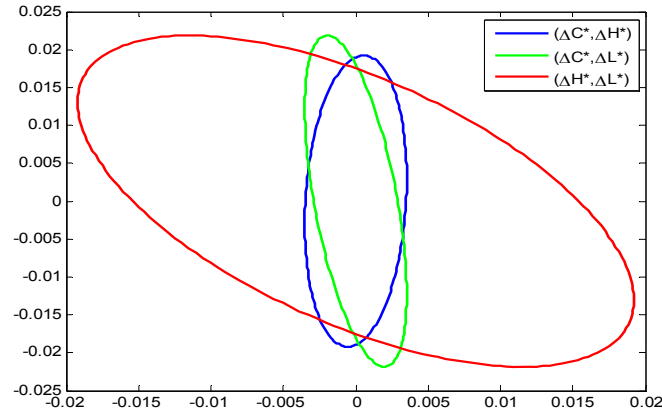


Figura 4.5. Proyecciones del elipsoide de volumen para la matriz de error total en el espacio CIELCH.

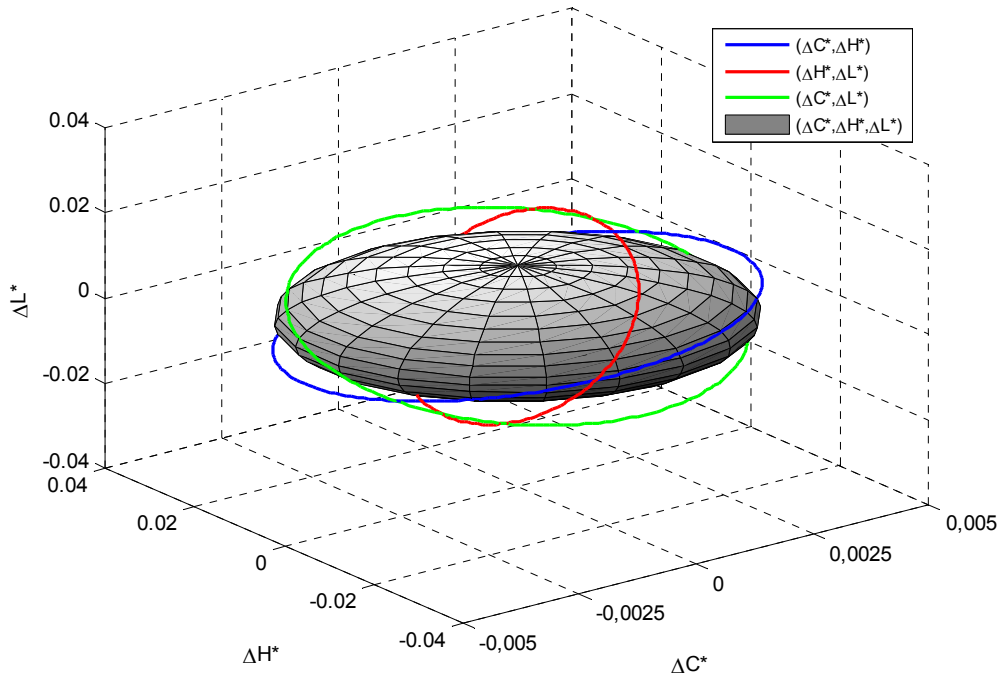


Figura 4.6. Elipsoide de volumen de diferencias de color del blanco patrón respecto a la primera medida con geometría de medida 45/90.

Realizando el mismo análisis multivariante pero ahora para el triplete de diferencias de coordenadas cartesianas de color $[\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*]$ respecto a la primera medida de la muestra blanca estándar y para una geometría de $45^\circ/90^\circ$. La nueva matriz de covarianza será:

$$S_{\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*} = \begin{pmatrix} 0.00067 & -0.00003 & -0.00035 \\ -0.00003 & 0.00002 & -0.00003 \\ -0.00035 & -0.00003 & 0.00051 \end{pmatrix}$$

$$G_{\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*} = \begin{pmatrix} 974.7 & 2845.3 & 837.4 \\ 2845.3 & 24252.2 & 3360.9 \\ 837.4 & 3360.9 & 1309.8 \end{pmatrix}$$

y si ahora representamos el elipsoide de volumen de diferencias de coordenadas de color CIE- $L^*a^*b^*$ respecto a la primera medida de la muestra estándar blanca y una geometría de $45^\circ/90^\circ$ a un nivel de confianza del 70% obtenemos las siguientes figuras. La primera es para el plano 2D (Figura 4.7) y la segunda en el espacio de tres dimensiones (Figura 4.8). Como se puede observar en las cuatro figuras, las formas elípticas son similares, pero con pequeñas diferencias. A pesar de que los rangos en cada escala no son similares, hemos considerado oportuno representar estas gráficas en rangos relativos de igual tamaño aproximadamente para visualizarlo mejor. Pero está claro que la dispersión estadística de las diferencias de colorido ΔC_{ab}^* para el blanco patrón es muy pequeña, que se corresponde equivalentemente con la diferencias de Δa^* (rojo-verde). Esto también significa que, además de la dispersión estadística de las diferencias de claridad (siempre mucho menores que el límite de perceptibilidad), la mayor dispersión en las diferencias de tono perceptual se deben a la dispersión de las diferencias de Δb^* (amarillo-azul), y no a las diferencias Δa^* (rojo-verde).

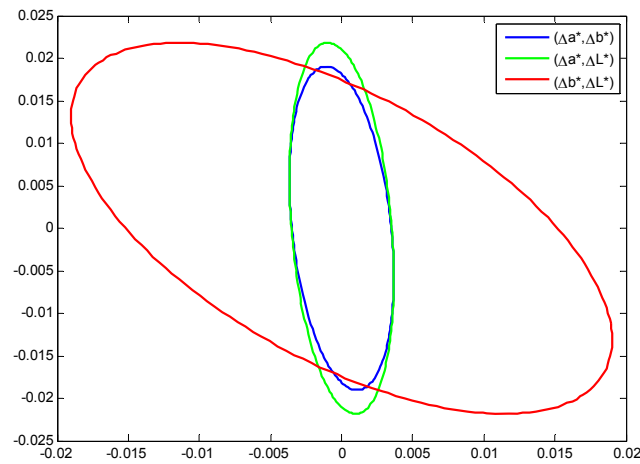


Figura 4.7. Proyecciones del elipsoide de volumen para la matriz de error total en el espacio CIELAB.

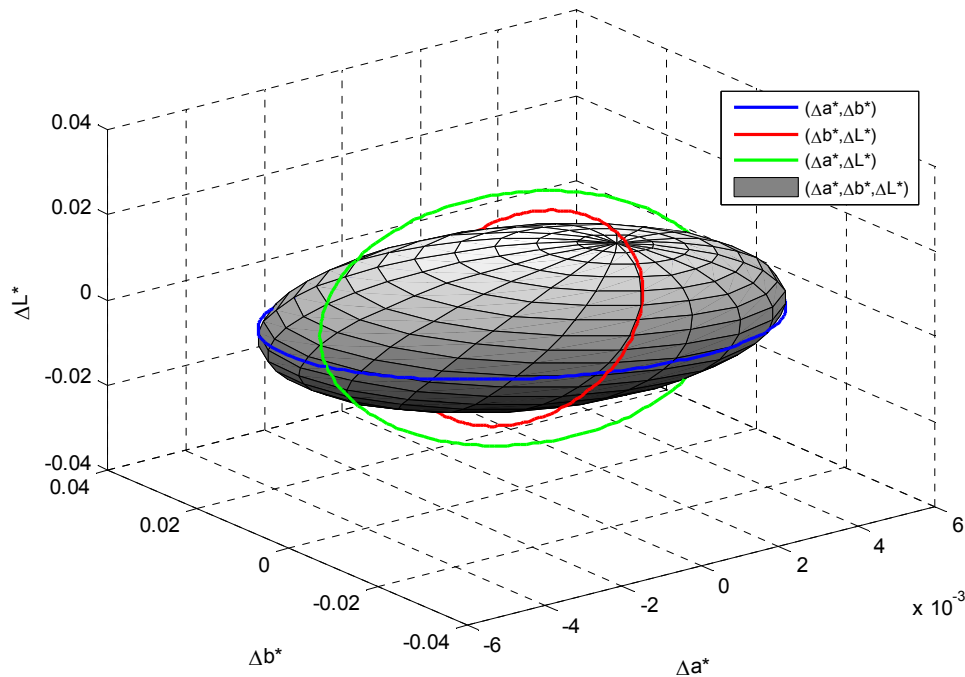


Figura 4.8. Elipsoide de volumen de diferencias de coordenadas de color del blanco patrón respecto la primera medida con geometría de medida 45/90.

Al aplicar el test de significación estadística a la diferencia de coordenadas de color el resultado será estadísticamente significativo cuando no sea probable que haya sido debido al azar, sino que las diferencias encontradas se deben a algún tipo de error sistemático no reconocido. Por tanto, una "diferencia estadísticamente significativa" solamente significa que hay evidencias estadísticas de que hay una diferencia, y no es de tipo aleatorio, sino sistemático; y no significa que la diferencia sea grande, importante, o significativa en el sentido estricto de la palabra, y que no se puede reconocer el tipo de error sistemático, o varios si los hubiera.

El nivel de significación de un test es un concepto estadístico asociado a la verificación de una hipótesis. En pocas palabras, se define como la probabilidad de tomar la decisión de rechazar la hipótesis nula cuando ésta es verdadera (decisión conocida como error de Tipo I, o "falso positivo"). La decisión se toma a menudo utilizando el valor P (o p-valor): si el valor P es inferior al nivel de significación, entonces la hipótesis nula es rechazada. Cuanto menor sea el valor P, más significativo será el resultado.

Continuando con la repetibilidad para la primera medida aplicaremos el análisis de Hotelling a la matrizos tripletes $[\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*]$ de diferencias de coordenadas de color de las 20 medidas respecto a la primera del blanco estándar de varianza/covarianza (Ecuación 1.37) para cada una de las geometrías de medida y con un nivel de confianza estadística del 70 % ($\alpha = 0.3$). Se rechaza la hipótesis nula si el valor P asociado al resultado observado (ΔE^2_H) es igual o menor que el nivel de significación establecido. En los cálculos para el análisis de Hotelling se ha utilizado el programa T2Hot1 [Trujillo-Ortiz 2002] para Matlab que realiza un test multivariante de Hotelling para una muestra dando como resultado de salida los siguientes parámetros estadísticos:

. En este caso para la diferencia de coordenadas de color de las 20 medidas respecto a la primera y dando como resultado de salida los siguientes parámetros estadísticos:

Tabla 4.5. Análisis multivariante T^2 de Hotelling para la diferencia de coordenadas de color del blanco patrón.

Geometría	Tamaño	Variables	T^2	F	df1	df2	P	ΔE^2_H
25°/170°	19	3	56,2	16,7	3	16	0,00	3,0
25°/140°	19	3	154,0	45,6	3	16	0,00	8,1
45°/150°	19	3	87,6	26,0	3	16	0,00	4,6
45°/120°	19	3	142,7	42,3	3	16	0,00	7,5
75°/120°	19	3	75,4	22,3	3	16	0,00	4,0
75°/90°	19	3	92,4	27,4	3	16	0,00	4,9
45°/110°	19	3	187,3	55,5	3	16	0,00	9,9
45°/90°	19	3	201,3	59,6	3	16	0,00	10,6
45°/60°	19	3	89,9	26,6	3	16	0,00	4,7
45°/25°	19	3	80,3	23,8	3	16	0,00	4,2

donde T^2 es la estadística multivariante de Hotelling, F es la distribución test estadístico para las variables aleatorias de diferencias de color calculado a partir de T^2 , df's son los grados de libertad de la distribución F, P es la probabilidad de que la hipótesis nula sea cierta, y, ΔE^2_H es la métrica multivariante de Hotelling para diferencias de color.

A la vista de los resultados, ya que los valores de ΔE^2_H son mayores que el valor alfa (0.3), podemos afirmar que las diferencias de color respecto a la primera medida son significativas en todas las geometrías de medida. Por tanto no es probable que hayan sido debidas al azar, sino a algún tipo de error sistemático.

Esto mismo, y como ejemplo para la geometría 45/90, se verifica también aplicando el test de significación a las diferencias parciales de color $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$. Tal como se ha explicado ya, y siguiendo la norma ASTM E2214-08, si los promedios de $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ (en valor absoluto) con respecto la primera medida son mayores que los valores críticos univariantes, definidos como $(\chi^2(1-\alpha,3)/(19 \cdot g(i,i)))^{1/2}$, siendo $g(i,i)$ los valores de la diagonal de la inversa de la matriz covarianza S, tenemos que:

- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta L^*| = 0.0075$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta L^*} = 0.0073$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.
- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta a^*| = 0.0122$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta a^*} = 0.0015$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.
- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta b^*| = 0.0540$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta b^*} = 0.0063$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.

En el caso de repetir justamente lo mismo para la muestra goniocromática n° 75, obtenemos lo siguiente:

Tabla 4.6. Análisis multivariante T^2 de Hotelling para la diferencia de coordenadas de color de la muestra goniocromática n° 75.

Geometría	Tamaño	Variables	T^2	F	df1	df2	P	ΔE^2_H
25°/170°	19	3	1270.9	376.6	3	16	0,00	66.9
25°/140°	19	3	2814.2	833.8	3	16	0,00	148.1
45°/150°	19	3	1621.4	480.4	3	16	0,00	85.3
45°/120°	19	3	958.0	283.8	3	16	0,00	50.4
75°/120°	19	3	1134.9	336.3	3	16	0,00	59.7
75°/90°	19	3	784.1	232.3	3	16	0,00	41.3
45°/110°	19	3	1114.1	330.1	3	16	0,00	58.6
45°/90°	19	3	378.1	112.0	3	16	0,00	19.9
45°/60°	19	3	347.6	103.0	3	16	0,00	18.3
45°/25°	19	3	352.7	104.5	3	16	0,00	18.6

- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta L^*| = 0.1704$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta L^*} = 0.0102$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.
- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta a^*| = 0.0512$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta a^*} = 0.0013$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.
- Test para ΔL^* al 70 % de confianza: promedio de $|\Delta b^*| = 0.0966$, $\chi^2(0.7,3) = 3.6649$, entonces el valor crítico $t_{\Delta b^*} = 0.0036$, con lo que podemos concluir que las diferencias de claridad con respecto a la primera medida son estadísticamente significativas.

En conclusión, el test de repetibilidad para el blanco patrón, con respecto a la primera medida, y con la geometría 45/90, es excelente desde el punto de vista del indicador MCDF, pero no así con un test de significación estadística. Algo similar obtenemos con la muestra goniocromática de ejemplo, pero con valores estadísticos más altos. Por tanto, las diferencias de color encontradas, aunque muy pequeñas a nivel colorimétrico (muy por debajo del límite de perceptibilidad igual a $0.5 \Delta E_{ab}$), pueden deberse a algún tipo de error sistemático no reconocido, pero al menos detectado con este test estadístico. Cabría por tanto en un futuro averiguar si esta conclusión se repite para todas las geometrías de medida, con el blanco patrón, y para cualquier muestra goniocromática, para entonces reconocer y cuantificar los errores sistemáticos implicados en tal desviación estadística.

REPRODUCIBILIDAD

Ahora continuaremos el estudio del rendimiento del espectrofotómetro multi-ángulo FX10 pasando al análisis de la reproducibilidad, en el que sí necesitaremos compararlo con otro instrumento equivalente, como por ejemplo el MA68II, con cinco geometrías de medida que ya incluye el FX10. Pero, previo a ese análisis más extenso, se hará uso de las muestras estándar NPL, como si el instrumento de referencia estuviera presente. Primero vamos a representar sus espectros de reflectancia en una de las geometrías del espectrofotómetro multi-ángulo, $45^\circ/90^\circ$, que es la más común entre todos los espectrofotómetros bidireccionales tradicionales y así se poder comparar los resultados con cualquier otro instrumento.

Para el análisis de la reproducibilidad utilizando las muestras NPL (Figura 4.9) se han realizado 20 medidas de reflectancia espectral seguidas sin sustitución en cada una de las muestras. A partir de estos datos de reflectancia espectral se han calculado las diferencias (ΔL^* , ΔC^* , ΔH^*) de cada una de las 20 medidas con respecto al valor estándar correspondiente (ver Anexo, Tabla A3), es decir, el obtenido a partir de un instrumento de referencia en la institución NPL (Reino Unido). Los resultados se pueden ver a continuación (Figuras 4.9 y 4.10, Tabla, 4.7) donde se han representado las diferencias CIELAB (Δa^* frente a Δb^* , y, ΔC^* frente a ΔL^*) entre el instrumento FX10 y las medidas patrón NPL para una geometría de $45^\circ/90^\circ$.

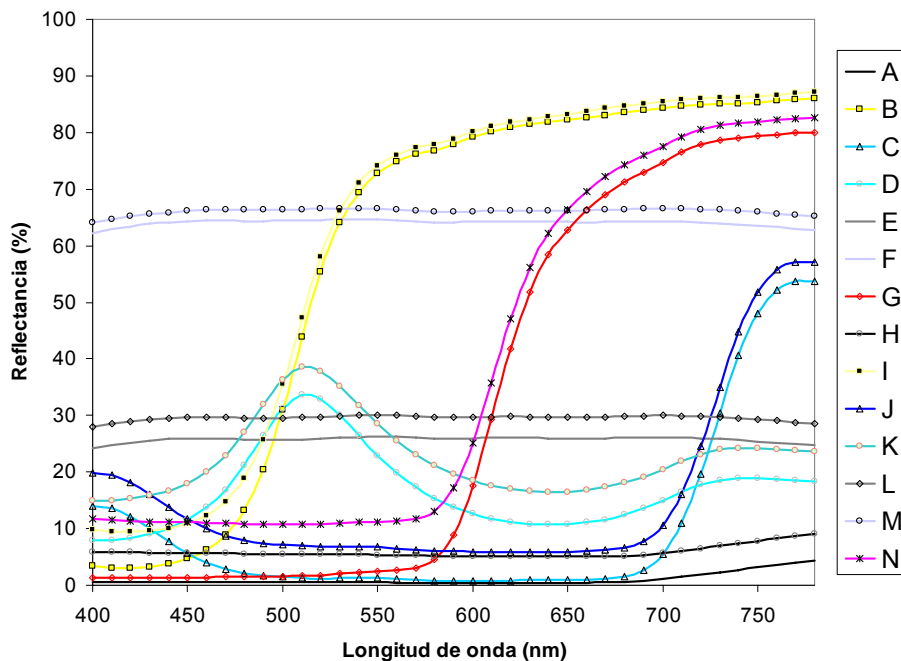


Figura 4.9. Espectros de reflectancia de las muestras NPL para una geometría de $45^\circ/90^\circ$.

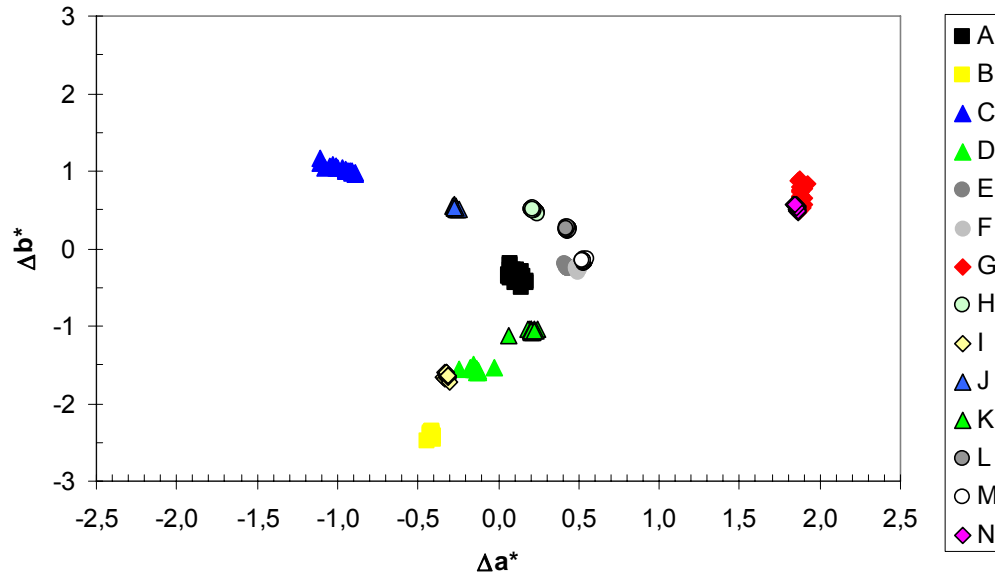


Figura 4.10. Diferencias de color CIELAB respecto a las coordenadas estándar de las baldosas NPL para una geometría 45°/90°.

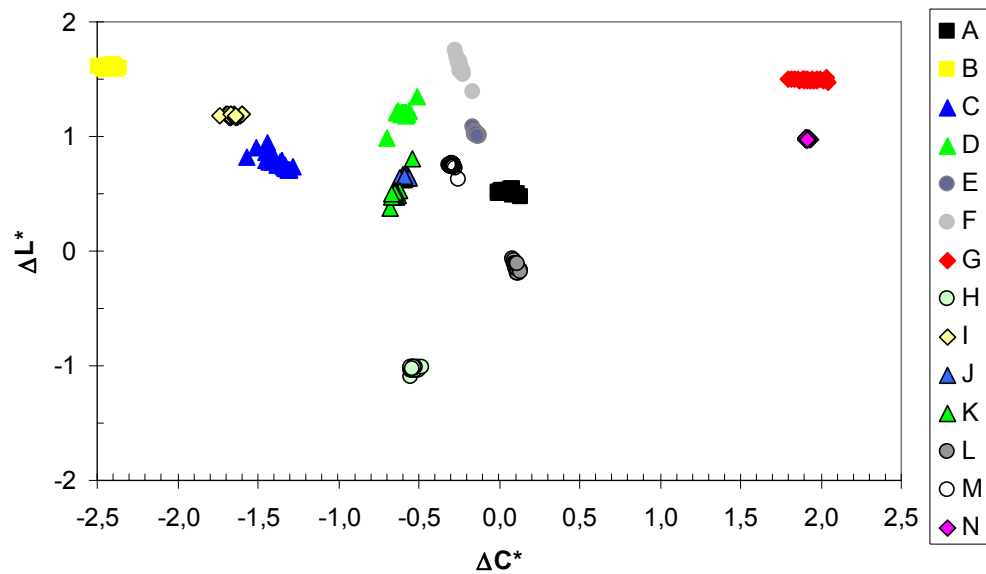


Figura 4.11. Diferencias de color CIELAB respecto a las coordenadas estándar de las baldosas NPL para una geometría 45°/90°.

En las Figuras 4.11 y 4.12 se muestra el comportamiento de cada una de las baldosas. Por ejemplo, los grupos de rombos G y N (baldosas Glossy Red GA98 y Matt Red GA98) en la esquina superior derecha (+ claras y + fuertes) indican que su diferencia sobre el valor NPL es grande, por lo tanto están más alejados del origen de coordenadas. Y la mayor distancia al origen es para la muestra B o Glossy Bright Yellow GA98, que está en la parte superior izquierda (+ clara, pero + pálida, o débil). Otro ejemplo del resultado obtenido es el grupo L de círculos grises (baldosa Matt Mid Grey GA98) que da un valor muy próximo al cero de eje de coordenadas. Por lo tanto su medida es la más exacta en cuanto a reproducibilidad se refiere.

Tabla 4.6. Valores prueba medidos con el FX10 y estándar de las muestras NPL a 45°/90° junto a sus diferencias de coordenadas de color y su error ΔE^*_{ab} .

NPL	Estándar			Prueba			Diferencias			ΔE^*_{ab}
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	
A	3,68	-0,86	-0,21	4,20	-0,75	-0,55	0,517	0,110	-0,345	0,631
B	81,79	2,33	89,26	83,39	1,91	86,85	1,600	-0,414	-2,411	2,924
C	10,75	19,56	-32,11	11,53	18,59	-31,08	0,784	-0,978	1,030	1,623
D	52,10	-32,58	17,99	53,30	-32,73	16,44	1,201	-0,143	-1,555	1,970
E	57,00	-0,12	0,64	58,03	0,31	0,40	1,021	0,428	-0,234	1,132
F	82,58	-0,28	0,48	84,19	0,21	0,24	1,603	0,494	-0,241	1,694
G	33,53	52,04	39,20	35,02	53,93	39,89	1,493	1,884	0,691	2,501
H	28,63	-0,56	-2,09	27,60	-0,33	-1,60	-1,031	0,223	0,491	1,164
I	83,31	2,12	72,11	84,49	1,80	70,46	1,181	-0,318	-1,649	2,053
J	30,62	7,00	-17,81	31,27	6,73	-17,29	0,646	-0,265	0,527	0,875
K	58,35	-25,96	13,06	58,86	-25,76	12,00	0,510	0,203	-1,060	1,194
L	61,63	-0,29	0,18	61,49	0,14	0,43	-0,143	0,431	0,251	0,519
M	84,40	-0,40	0,42	85,13	0,13	0,26	0,739	0,534	-0,163	0,926
N	47,15	33,37	13,99	48,13	35,23	14,51	0,977	1,855	0,521	2,161
Ave							0,793	0,289	-0,296	1,526
Máx							1,603	1,884	1,030	2,924
RMS							0,890	0,537	-0,544	1,235

La Tabla 4.6 muestra las coordenadas de color estándar de las muestras NPL cedidas por el Departamento de Metrología del CSIC, las coordenadas de color prueba que son el resultado del promedio de las 20 medidas realizadas a cada una de las muestras NPL con el espectrofotómetro FX10 para la geometría 45°/90°. A su derecha aparecen las diferencias de coordenadas de color entre los valores de prueba y los valores estándar. Y por último aparecen las diferencias totales de color entre las dos coordenadas de color CIELAB. En general, y de acuerdo con la tabla siguiente, las desviaciones en exactitud son pequeñas, en promedio 1.5 ΔE_{ab} (con un valor máximo de 3 ΔE_{ab}), sobrepasando ligeramente el límite de perceptibilidad. En cuanto a pautas encontradas, se ve también claramente que el FX10 proporciona valores de claridad L^* más altos que el instrumento de referencia, y también con menos colorido. No obstante, como ya se ha visto en la sección anterior, las dispersiones de las diferencias parciales son muy pequeñas para muchas muestras NPL, lo cual justifica de nuevo una repetibilidad excelente. Aún así, las muestras C (Glossy Deep Blue GA98), D (Glossy Green GA98), F (Glossy PaleGrey GA98), G (Glossy Red GA98) y K (Matt Green GA98) presentan las mayores dispersiones en sus medidas.

Cuando comparamos dos series de medidas de color, a menudo no es suficiente con determinar las diferencias de color y/o las desviaciones estándar asociadas a las medidas, por esta razón, es necesario utilizar una métrica multivariante. Calculando el volumen tridimensional definido por las raíces cuadradas de los autovalores de la matriz de covarianza (Ec. 1.37) de las diferencias de coordenadas de color respecto a los valores patrón NPL de la Tabla 4.6 podremos representar en el espacio de color CIELAB de (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) el elipsoide de volumen aceptable para un nivel de confianza estadística del 70 %:

$$S_{\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*} = \begin{pmatrix} 0.5065 & 0.0588 & -0.2849 \\ 0.0588 & 0.6264 & 0.2863 \\ -0.2849 & 0.2863 & 1.0381 \end{pmatrix}$$

$$G_{\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*} = \begin{pmatrix} 0.542 & -0.1972 & -0.1738 \\ -0.1972 & 0.3826 & 0.2381 \\ -0.1738 & 0.2381 & 0.6928 \end{pmatrix}$$

A partir de la figura obtenida se pueden obtener conclusiones sobre una medida o método de preparación de las muestras por comparación sólo con saber la orientación y posición del elipsoide de error en el espacio de color [Völz 2002] comparando los elipsoides en cada una de las muestras analizadas. Al igual que se ha hecho anteriormente, primero se presentará la figura de las proyecciones del elipsoide de volumen sobre los planos, y luego en otra figura el elipsoide de volumen en el espacio tridimensional. Como se puede observar, las elipses no son tan alargadas como en el estudio de repetibilidad para el blanco patrón, sino más homogéneas. No obstante, la variable b^* (amarillo-azul) es la que presenta más errores de exactitud, afectando al colorido y al ángulo-tono (aunque no se han mostrado las elipses y el elipsoide $\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*$).

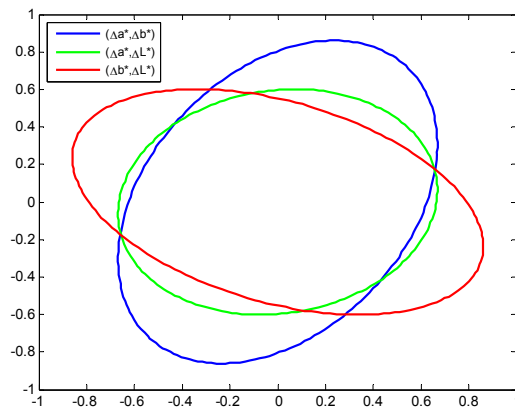


Figura 4.12. Proyecciones del elipsoide de volumen para la matriz de error total de las diferencias de coordenadas de color de las muestras NPL.

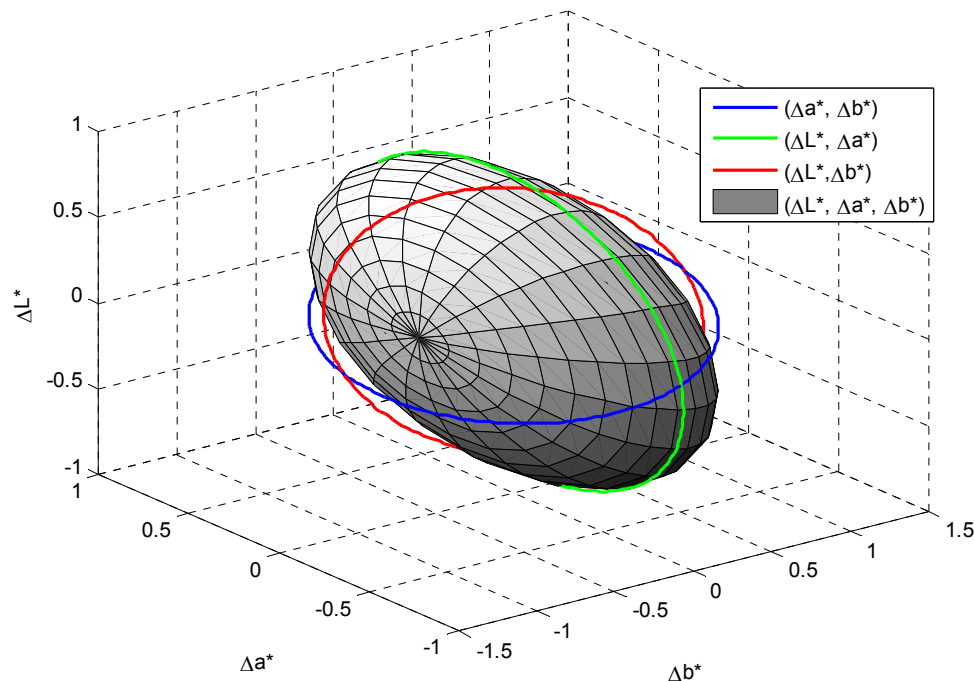


Figura 4.13. Elipsoide tridimensional de diferencias de color y sus proyecciones en los planos principales del espacio de color CIELAB para las muestras NPL.

Utilizando el programa de análisis multivariante de Hotelling T2Hot1 [Trujillo-Ortiz 2002] para una muestra se obtienen los resultados de la siguiente tabla:

Tabla 4.7. Análisis multivariante T^2 de Hotelling para las diferencias (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) de las muestras NPL.

Tamaño	Variables	T^2	F	df1	df2	P
14	3	18,29	5,16	3	11	0,02

donde T^2 es la estadística multivariante de Hotelling para una muestra de diferencias de coordenadas de color, F es la distribución test estadístico calculada a partir de la T^2 , df's son los grados de libertad de la distribución F, P es la probabilidad de que la hipótesis nula sea cierta.

Los resultados de la tabla anterior muestran que las diferencias de coordenadas de color de entre todas las muestras NPL es significativa, lo cual quiere decir que no es probable que haya sido debida al azar, sino a diferencias de tipo sistemático.

Y si ahora hacemos el mismo análisis multivariante pero para cada una de las muestras por separado, 20 medidas seguidas sin sustitución obtenidas con nuestro espectrofotómetro multi-ángulo FX10, respecto al valor estándar NPL tomado como media (μ) de la distribución se obtiene la siguiente tabla

Tabla 4.8. Análisis multivariante de Hotelling's T^2 para cada una de las muestras NPL.

NPL	Tamaño de la muestra	Variables	T^2	F	df1	df2	P
A	20	3	18361,2	5476,2	3	17	0,00
B	20	3	524465,8	156419,6	3	17	0,00
C	20	3	32708,8	9755,3	3	17	0,00
D	20	3	156049,6	46541,1	3	17	0,00
E	20	3	921600,1	274863,2	3	17	0,00
F	20	3	824698,9	245962,8	3	17	0,00
G	20	3	972052,9	289910,5	3	17	0,00
H	20	3	89672,5	26744,4	3	17	0,00
I	20	3	277212,5	82677,4	3	17	0,00
J	20	3	308500,6	92008,9	3	17	0,00
K	20	3	170261,1	50779,6	3	17	0,00
L	20	3	1449061,0	432176,1	3	17	0,00
M	20	3	2898739,0	864536,2	3	17	0,00
N	20	3	3393150,5	1011992,3	3	17	0,00

donde T^2 es la estadística multivariante de Hotelling para cada una de las muestras NPL respecto al valor medio de la población (μ) dado por el valor estándar NPL, F es la distribución test estadístico, df's son los grados de libertad de la distribución F, P es la probabilidad de que la hipótesis nula sea cierta.

A la vista de los resultados, vemos de nuevo que la hipótesis nula o probabilidad de que la distribución de medidas tenga como media (μ) es significativa estadísticamente hablando, y por ello podemos decir que no es probable que haya sido debido al azar, sino más bien a errores sistemáticos no reconocidos, pero al menos en cierta medida detectados con el test estadístico.

Como ejemplo de la reproducibilidad para los multi-gonio-espectrofotómetros utilizados (FX10 vs. MA68II) se ha analizado la muestra goniocromática n°. 75 (ver Anexo). A continuación se han representado en la Figura 4.14 las medidas de reflectancia, y, en la Figura 4.15 sus correspondientes coordenadas colorimétricas CIE-L*a*b* para sus 5 geometrías comunes. En la figura de datos espectrales se puede ver que las reflectancias o factores de reflexión espectral son mayores del 100 % para la geometría 45/120. Este valor superior al 100 % es debido a la existencia de partículas metálicas y a que estamos en un ángulo de observación próximo al ángulo especular o de brillo (135°) para un ángulo de iluminación de 45°, según se ha explicado anteriormente en el apartado de introducción a los pigmentos metalizados. Otra característica importante que se puede observar es que los espectros de reflectancia que peor reproducibilidad tienen son el perteneciente a la geometría anterior 45°/120° y la 45°/110° esto también parece ser que es debido al brillo ya que estamos cerca del ángulo especular. Este mismo resultado también se ha encontrado en el apartado anterior de reproducibilidad donde ha

quedado patente que las muestras con superficie brillante tenían peor coeficiente MCDF y MCDF, o sea, peor reproducibilidad.

Para ángulos aspeculares lejanos (geometrías $45^\circ/90^\circ$, $45^\circ/60^\circ$ y $45^\circ/25^\circ$) podemos ver que los espectros de reflectancia se asemejan bastante. A medida que nos alejamos del ángulo especular va disminuyendo el brillo y los espectros son más parecidos.

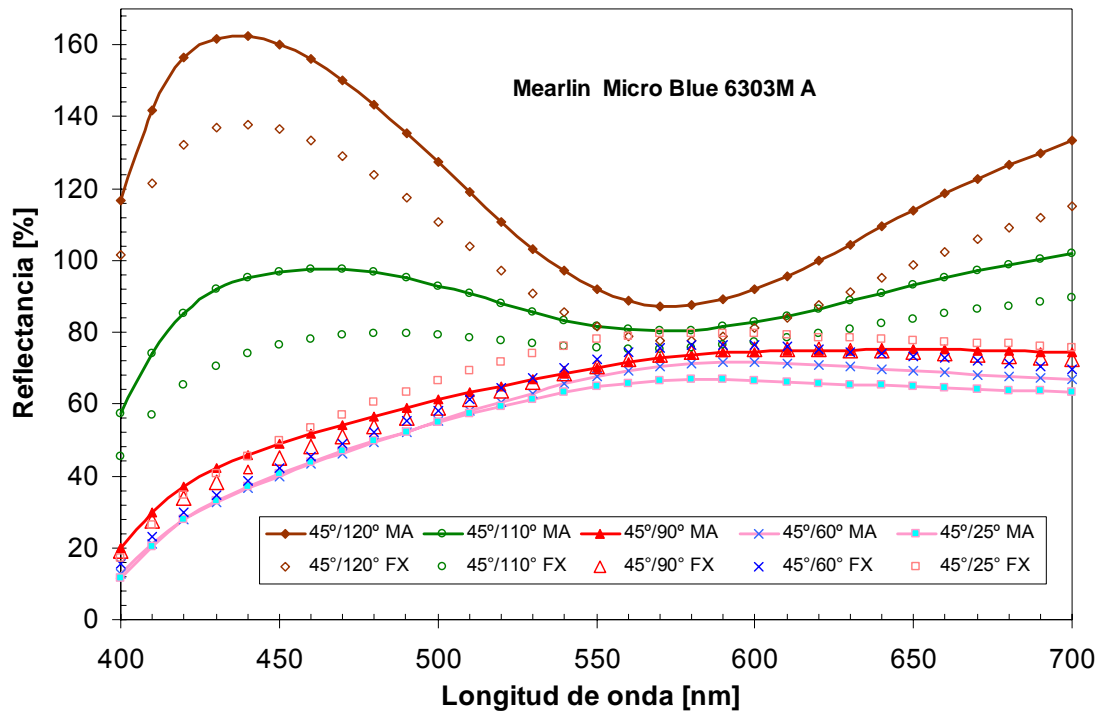


Figura 4.14. Medidas espectrales de la misma muestra con los 2 espectrofotómetros multi-ángulo estudiados.

La Figura 4.17 muestra los datos colorimétricos de la misma muestra según ambos instrumentos. Como se puede ver, la forma típica de un color perlado representado en el diagrama cromático CIE- a^*b^* tiene forma de "T" [Cramer 2001; Cramer 2002], con un brazo claramente asociado al efecto metálico (mismo ángulo de incidencia, 45° , con distintos ángulos de recepción) y otro asociado al efecto de interferencia (distintos ángulos de iluminación con el mismo ángulo aspecular, $\pm 15^\circ$). Como también se puede ver las medidas colorimétricas de ambos instrumentos continúan sin ser iguales. Aquí también se aprecia que las geometrías con ángulos de recepción cercano al ángulo de brillo difieren más sus valores y al contrario para las de ángulos lejanos a la especular que tienen sus coordenadas de color más parecidas.

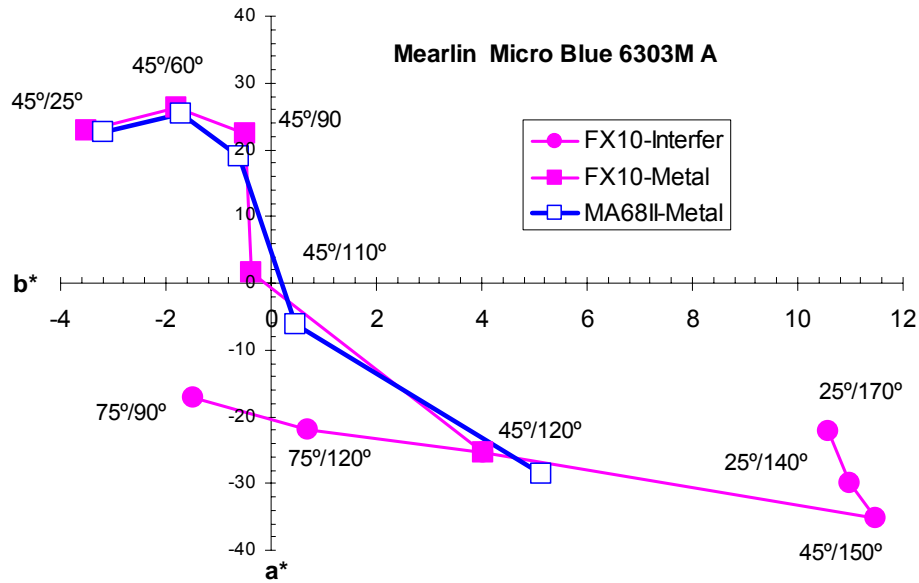


Figura 4.15. Medidas de los valores colorimétricos de la muestra especial 75 con los 2 espectrofotómetros multi-ángulo estudiados.

Posteriormente a la medida de la muestra especial Mearlin Micro Blue 6303MA se han medido otras 90 muestras especiales (ver Anexo). De cada muestra se han realizado 20 medidas de reflectancia seguidas sin sustitución, se ha calculado el promedio de ellas, y, a partir de este promedio se ha calculado la varianza para las 91 muestras. En la Figura 4.16 se ha representado la varianza para cada una de las geometrías del FX10 en función de la longitud de onda. Si nos fijamos en esta figura, podemos ver que a longitudes de onda corta, alrededor de los 400 nm, la varianza es el doble que para el resto del espectro que se mantiene más o menos constante.

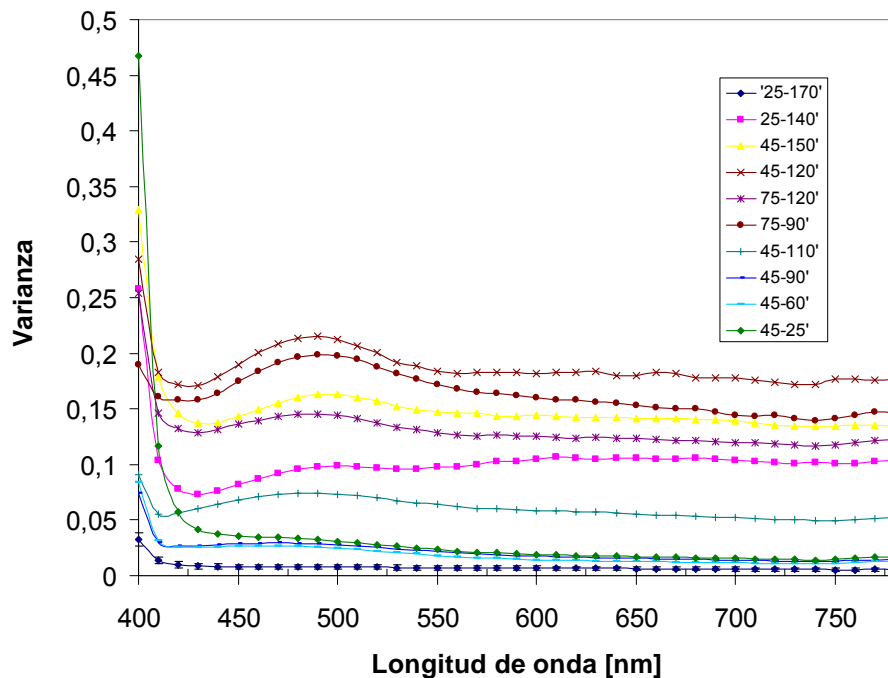


Figura 4.16. Varianza espectral para cada una de las geometrías sobre todas las muestras en función de la longitud de onda del instrumento FX10.

Si realizamos el mismo cálculo para las medidas de reflectancia de las 91 muestras del espectrofotómetro MA68II y representamos las varianzas de los dos espectrofotómetros en la misma figura para una sola geometría podremos observar la varianza de uno respecto al otro espectrofotómetro.

Por tanto, en la Figura 4.17 se ha representado la varianza promedio sobre las 91 muestras especiales para una geometría de 45°/90° en función de la longitud de onda, el mismo análisis anterior pero ahora añadiendo el espectrofotómetro MA68II.

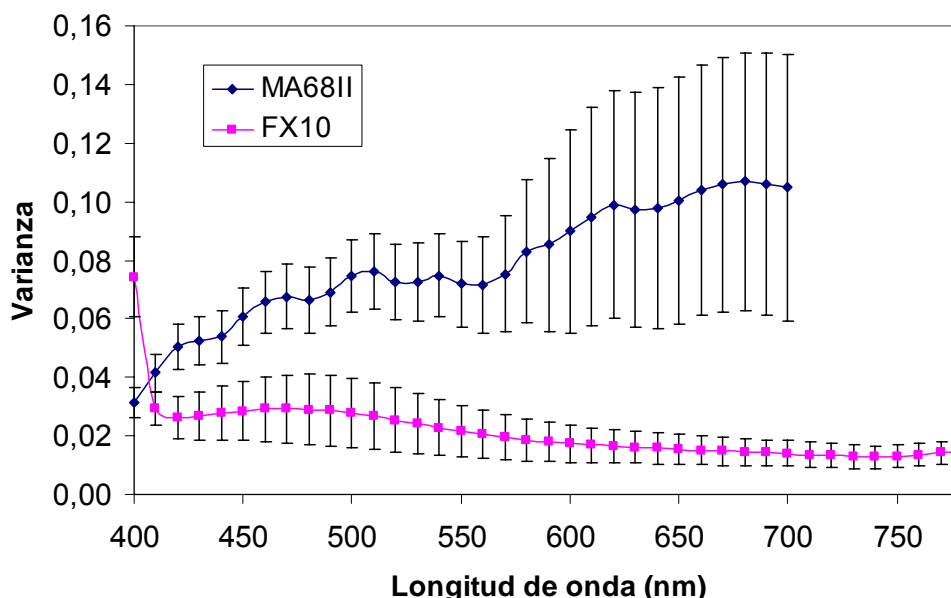


Figura 4.17. Varianza espectral promedio de las 91 muestras para la geometría 45°/90° en función de la longitud de onda para los dos espectrofotómetros multi-ángulo.

En la figura 4.19 se puede ver que las varianzas de los espectrofotómetros multi-ángulo no son iguales ni siguen la misma tendencia, ya que para el FX10 decrece cuando aumenta la longitud de onda y para el MA68II aumenta al aumentar la longitud de onda junto con su desviación estándar. Si bien, este análisis corresponde más a la repetibilidad, y debería hacerse, tal como se ha mostrado en la sección anterior, estos datos preliminares dan a entender que el espectrofotómetro multi-ángulo MA68II presentará peor repetibilidad que el espectrofotómetro multi-ángulo FX10. Este tipo de conclusión es coherente por tanto con el coste de ambos instrumentos: el primero es portátil, dotado para una gran flexibilidad en su uso, mientras que el segundo es de sobremesa, pesado, más orientado para medidas de carácter científico-técnico.

Si se realiza un análisis multivariante de las diferencias de las coordenadas de color de las medidas de las coordenadas de color de los dos espectrofotómetros para las 91 muestras especiales se obtiene la siguiente tabla.

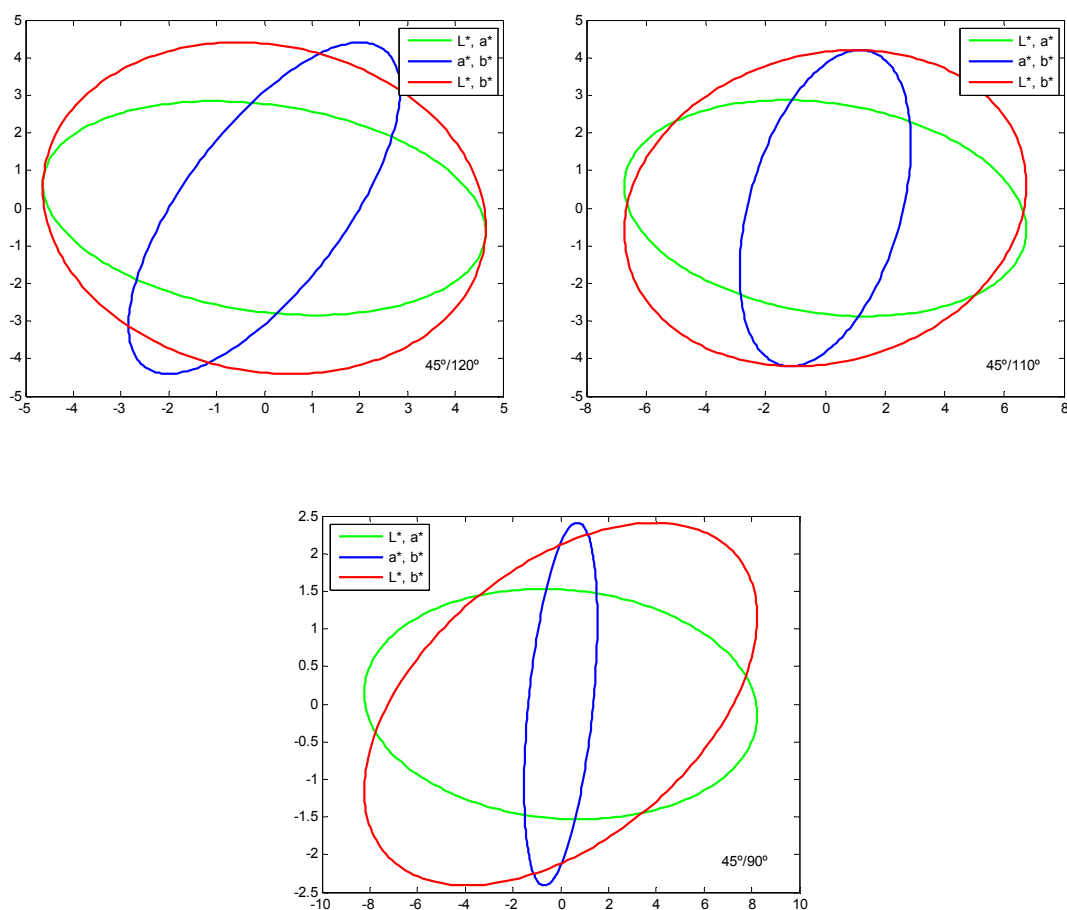
Tabla 4.9. Análisis T^2 de Hotelling's para las diferencias de color CIELAB de las lecturas de los dos espectrofotómetros para las 91 muestras especiales en función de la geometría.

Geometría	Tamaño de la muestra	Variables	T^2	χ^2	df	P
45°/120°	91	3	1,53	1,53	3	0,68
45°/110°	91	3	19,40	19,40	3	0,00
45°/90°	91	3	20,56	20,56	3	0,00
45°/60°	91	3	61,04	61,04	3	0,00
45°/25°	91	3	83,29	83,29	3	0,00

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior podemos decir que para la geometría 45°/120° la probabilidad de que las diferencias de color sean debidas al azar es no

significativa. Por tanto se puede decir que la diferencia es debida al azar, o sea, que no podemos atribuir estas diferencias a errores sistemáticos, sino aleatorios. En consecuencia, ambos instrumentos, para la geometría 45/120 son equivalentes en sentido estadístico, no a nivel colorimétrico por las desviaciones en exactitud encontradas. Por el contrario, para el resto de geometrías la diferencia es significativa lo que quiere decir que hay evidencias estadísticas de que las diferencias de color no son debidas al azar, sino a errores sistemáticos. No obstante, es digno de mención que sea la geometría 45/120 la que presenta las mayores desviaciones en exactitud, por estar cerca del ángulo especular de 135 deg, y en cambio sea la geometría que supere el test de significación estadística entre ambos instrumentos. Sería interesante, aunque es posible, averiguar si en otras geometrías de medida a lo largo de la línea de interferencia se produce lo mismo. Pero para eso necesitaríamos otros instrumentos con esas nuevas geometrías de medida.

A partir de la matriz de covarianza (Ec. 1.37) de las diferencias de coordenadas de color de las 91 muestras de color especiales, y con un nivel de confianza del 70 %, se han representado las proyecciones (Figura 4.18) del elipsoide de volumen en los planos principales para cada una de las 5 geometrías comunes a ambos espectrofotómetros.



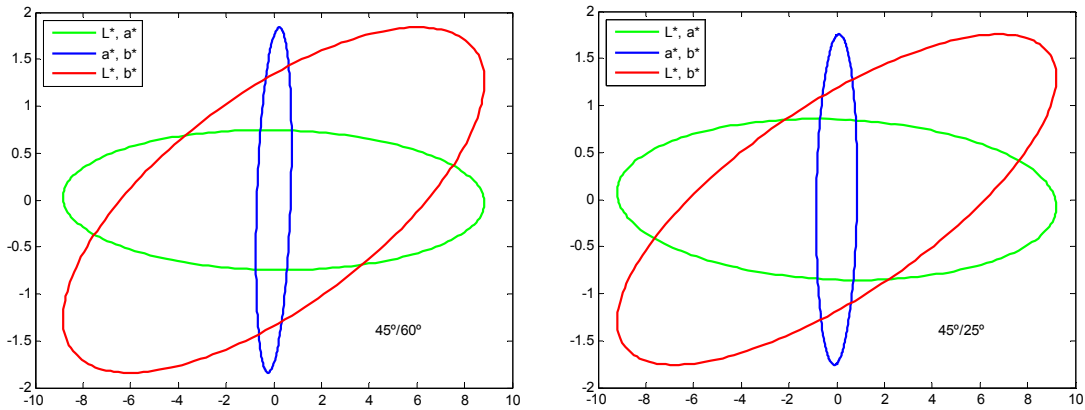


Figura 4.18. Proyecciones sobre los planos principales del elipsoide de volumen total de las diferencias de color de las 91 muestras gonicromáticas en el espacio CIELAB entre los espectrofotómetros multi-ángulos FX10 y MA68II.

Como se puede observar de arriba, las geometrías de retroreflexión (45/60 y 45/25) presentan los rangos de desviación más pequeños en Δa^* y Δb^* . En cambio, las mayores desviaciones se encuentran en los valores de claridad L^* . Veamos a continuación si esto se correlaciona con el test estadístico de comparación.

Ahora realizaremos el test estadístico de intercomparación explicado al final del apartado de la precisión para conocer el intervalo de confianza de las diferencias parciales ΔL^* , Δa^* , Δb^* y la diferencia total de color ΔE_{ab} entre las medidas tomadas por los dos espectrofotómetros. Utilizando las ecuaciones 1.39 a la 1.41 y los datos de las diferencias de coordenadas de color [ΔL^* , Δa^* , Δb^*] para cada una de las 91 muestras (tras promediar las 20 medidas consecutivas) se llega a los resultados de las Tabla 4.10 y 4.11, que contienen las diferencias totales de color para cada geometría y sus promedios. Con los datos promediados para las 91 muestras se ha calculado su matriz de covarianza S (Ec. 1.37) y luego su inversa G . Utilizando la matriz inversa de covarianza junto con los valores α , β y γ calculados utilizando la ecuación 1.41 se llega al valor crítico $t_{\Delta E}$. Estos resultados y los datos parciales de los cálculos se han incluido al final de la Tabla 4.10 para cada una de las geometrías.

Tabla 4.10: Test estadístico de intercomparación entre los dos espectrofotómetros.

n°	45°/120°			45°/110°			45°/90°			45°/60°			45°/25°		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1	6,98	-4,92	-1,48	0,33	0,96	-0,49	0,98	-0,08	-0,73	0,42	0,92	-1,64	1,52	1,26	-2,63
2	8,75	-6,74	-1,88	1,31	-0,16	-1,51	-0,35	1,87	-1,38	-0,05	1,53	-0,99	0,98	1,57	-1,74
3	2,39	3,66	-2,15	-3,31	1,77	1,85	-0,42	1,23	-0,13	1,31	-0,14	-0,86	4,70	-1,28	-2,23
4	-3,40	2,14	3,38	-8,65	3,63	5,33	-4,92	3,88	1,55	-1,86	1,97	0,03	0,65	0,95	-1,01
5	0,92	-0,89	1,53	-7,68	3,03	-2,66	-3,29	1,09	-3,51	-0,20	0,70	-3,09	3,93	0,04	-2,97
6	-3,12	0,94	-1,08	-11,21	4,70	-3,49	-5,98	2,21	-4,38	-2,33	1,06	-3,16	0,82	0,43	-2,61
7	0,70	0,49	2,22	-6,68	0,49	-5,12	-2,29	-0,07	-3,94	0,36	-0,22	-3,53	4,26	-1,71	-4,48
8	0,11	0,63	-0,33	-10,04	1,28	-6,61	-6,12	0,80	-4,93	-2,85	0,27	-3,29	1,30	0,30	-2,40
9	-4,09	1,53	-0,22	-4,75	0,46	6,56	-0,11	0,15	2,02	2,33	-0,65	0,70	6,65	-2,26	0,04
10	-2,53	1,77	-0,05	-7,31	2,54	4,94	-4,07	2,35	2,01	-1,14	0,88	0,48	4,55	0,70	0,86
11	-4,06	1,05	-0,98	-9,79	-0,12	-7,69	-3,34	-1,06	-4,02	-0,03	-0,90	-2,49	4,80	-1,68	-1,34
12	-11,66	0,54	-5,28	-15,25	0,54	-8,20	-7,43	-0,22	-4,53	-2,30	-0,44	-2,77	7,20	1,86	-1,54
13	-6,87	0,38	-2,71	-3,97	0,66	-2,88	0,87	0,49	-0,50	2,99	0,59	-0,62	7,06	0,66	-0,56
14	0,64	-0,04	0,07	-8,90	0,95	-3,80	-6,55	0,23	-3,04	-2,89	0,22	-2,41	5,18	-0,05	-1,34
15	-5,63	1,29	7,85	-2,18	1,26	4,57	1,43	0,74	0,46	3,77	0,46	-0,34	7,43	0,36	-0,58
16	3,58	0,85	5,65	-3,70	1,42	4,03	-1,32	0,36	0,00	0,62	0,21	0,38	16,66	-0,12	2,07
17	-7,43	-4,65	1,58	-3,25	-3,46	1,28	0,80	-0,07	0,13	2,62	0,38	-0,53	7,01	0,62	-0,72
18	-0,82	-6,61	2,55	-5,84	-5,82	2,32	-2,97	-3,67	1,92	-0,73	-0,92	-0,24	2,09	-0,58	-0,36
19	-5,58	-2,00	4,81	-2,76	-0,11	2,45	0,67	0,42	0,24	2,93	0,49	-0,22	6,94	0,58	-0,47

RESULTADOS PRELIMINARES

20	-6,34	-2,86	6,37	-9,23	-0,87	4,40	-5,29	0,06	2,35	-1,87	-0,43	1,43	5,41	-0,51	1,28
21	12,71	0,71	7,61	33,87	1,26	9,81	60,02	0,56	9,49	69,34	0,19	8,96	74,46	-0,17	9,26
22	-30,07	-0,14	-6,11	-51,01	0,19	-9,00	-64,87	0,11	-9,85	-69,30	0,66	-10,53	-67,47	1,04	-10,71
23	-9,38	0,14	-4,72	-10,39	0,35	-9,63	-1,50	0,31	-2,38	1,35	0,53	-1,39	5,65	0,62	-0,55
24	-1,64	0,23	-0,88	-11,15	0,75	-8,49	-5,38	0,18	-5,43	-1,80	-0,07	-3,11	2,47	0,02	-1,93
25	-6,24	-1,93	0,29	-5,16	-6,07	-0,22	0,20	-0,84	-0,69	2,48	-0,02	-1,10	6,09	0,46	-1,03
26	-1,34	0,16	1,37	-7,89	-4,31	0,13	-3,50	-2,42	-0,68	-0,70	-1,11	-0,83	2,27	-0,27	-0,85
27	-3,60	0,79	-2,46	-3,36	0,59	6,61	0,71	0,64	1,67	2,86	0,44	0,87	7,18	0,07	0,70
28	-2,62	0,35	3,21	-8,79	0,48	7,19	-3,84	1,04	1,94	-0,65	0,43	0,60	1,99	0,34	-0,43
29	-5,53	2,30	-0,54	-8,07	9,32	0,86	-1,01	3,32	0,12	2,05	1,94	0,24	6,35	0,79	0,68
30	-4,98	3,49	0,11	-12,66	9,65	-0,43	-5,95	4,67	-2,43	-1,75	2,57	-1,81	1,16	1,52	-1,81
31	-2,05	0,53	-7,44	-1,21	0,40	-0,85	1,10	0,35	-0,46	2,85	0,44	-0,38	6,26	0,44	-0,22
32	-0,17	0,51	1,83	-0,21	0,51	0,67	0,53	0,39	0,06	0,80	0,31	-0,56	2,09	0,67	-1,65
33	3,04	0,08	0,84	1,07	0,58	-0,06	1,68	0,60	-0,33	1,26	0,82	-0,21	2,61	1,81	-0,67
34	-1,15	0,36	1,24	-1,04	0,63	0,35	0,28	0,33	-0,21	0,14	0,39	-0,21	1,20	0,39	-0,12
35	0,45	-0,32	0,49	-0,26	0,11	-0,26	0,45	0,34	-0,16	0,55	0,49	-0,13	1,51	0,82	0,18
36	0,21	0,75	0,62	-0,49	0,51	0,01	0,23	0,33	-0,02	0,56	0,28	0,00	1,53	0,36	0,29
37	0,75	3,30	-2,61	-1,23	1,41	-0,75	-0,44	0,78	-0,76	0,18	0,62	-0,84	1,21	0,78	-1,29
38	4,06	-2,34	-0,84	-0,04	0,37	-0,60	0,55	0,43	-0,70	0,96	0,98	-0,57	2,15	1,51	-0,67
39	0,38	0,31	1,04	0,53	0,85	-0,21	1,04	0,36	-0,55	0,92	0,36	-0,83	2,15	0,41	-1,47
40	4,50	-0,16	1,04	2,40	0,31	-0,43	2,23	-0,01	-0,73	1,46	-0,07	-0,84	2,97	-0,79	-1,31
41	2,22	0,39	0,44	-0,28	1,08	-0,87	0,70	0,00	-0,78	0,57	0,05	-0,92	1,65	-0,18	-1,05
42	4,71	3,10	-2,16	1,08	2,79	-2,58	1,26	0,91	-1,10	1,05	-0,27	-0,75	2,12	-1,39	-0,64
43	0,34	1,07	-0,99	-0,59	0,73	-0,75	0,85	0,17	-0,58	1,57	-0,40	0,00	3,83	-1,32	0,81
44	13,83	-17,65	-31,94	14,31	-15,14	-23,16	10,10	-9,02	-12,04	2,87	-3,02	-8,41	0,75	-1,46	-6,58
45	-4,79	20,26	28,19	-12,94	17,17	19,89	-8,70	9,38	10,72	-1,90	3,10	6,96	1,89	-0,57	5,12
46	0,65	0,10	-0,20	-0,20	0,76	-0,59	0,55	0,10	-0,64	0,50	-0,08	-0,69	1,31	-0,63	-1,26
47	4,17	-3,36	-0,18	0,42	-0,06	-0,26	0,26	-0,19	-0,50	0,44	-0,32	-0,50	1,17	-0,22	-1,65
48	-0,66	0,74	2,56	-1,05	0,52	0,05	0,14	0,32	0,01	0,93	0,25	-0,31	2,58	0,17	-0,38
49	-1,39	0,50	0,64	-0,22	0,44	-0,12	1,13	0,06	-0,41	0,99	-0,03	-0,51	1,97	-0,14	-0,60
50	6,04	0,76	6,15	-0,79	0,55	-0,14	1,04	0,20	-0,10	2,85	0,21	0,10	6,54	0,36	0,59
51	1,79	0,45	-0,58	-0,53	0,39	-0,70	0,64	-0,03	-0,69	1,34	-0,08	0,16	2,98	-0,29	1,02
52	1,18	0,66	-0,49	1,70	0,18	-0,02	2,67	-0,13	0,98	2,53	-0,46	1,32	4,07	-0,99	2,23
53	7,90	0,37	1,72	0,95	0,44	0,20	1,23	0,18	-0,06	1,41	0,40	0,55	3,36	0,91	1,14
54	4,59	-1,54	-2,96	0,86	0,22	-1,34	1,40	0,95	-0,28	2,21	1,83	1,02	4,68	3,36	2,50
55	4,80	2,04	0,40	0,99	0,28	-0,46	0,78	0,19	0,16	0,66	0,42	0,43	1,43	0,68	0,82
56	5,95	0,28	1,07	1,11	0,63	-0,24	1,25	0,41	-0,28	0,93	0,30	-0,02	2,15	0,38	-0,08
57	-2,74	0,39	0,15	-0,59	0,55	-0,45	1,06	0,35	-0,37	1,51	0,31	-0,37	3,53	0,27	-0,33
58	-1,29	0,32	0,07	0,03	0,63	-0,40	1,29	0,35	-0,27	1,73	0,38	-0,30	3,86	0,46	-0,22
59	-1,82	0,48	0,22	-1,06	0,52	-0,14	0,58	0,35	-0,27	0,93	0,20	-0,34	2,44	0,26	-0,73
60	-1,09	0,24	0,69	-0,16	0,50	-0,17	0,73	0,42	-0,24	0,73	0,45	-0,25	2,00	0,54	-0,25
61	0,51	-0,05	-0,08	-0,20	0,28	-0,03	0,43	0,12	0,06	0,69	0,22	-0,11	1,60	0,28	-0,27
62	2,10	0,33	0,92	0,56	0,68	-0,22	1,17	0,36	-0,37	0,90	0,29	-0,15	1,91	0,31	-0,11
63	1,57	0,38	0,44	1,58	0,59	-0,29	2,20	0,34	-0,23	1,22	0,27	-0,11	1,90	0,21	-0,06
64	1,61	0,32	0,63	1,28	0,50	-0,21	1,55	0,30	-0,22	1,09	0,25	-0,13	1,80	0,22	-0,08
65	5,16	0,46	-0,45	1,40	0,22	-0,88	0,80	0,10	-0,47	0,32	0,06	-0,06	0,75	0,09	-0,07
66	1,79	-1,84	-7,06	0,49	-0,02	-2,97	0,77	1,25	-0,90	1,47	2,36	0,16	3,07	4,01	0,81
67	1,45	-0,14	0,11	0,68	0,96	-0,50	0,63	1,55	-0,15	1,04	1,85	0,11	2,25	2,85	-0,34
68	0,65	0,62	-1,29	0,62	1,24	-0,86	0,83	1,51	0,11	1,07	1,83	0,93	2,20	2,80	1,77
69	5,08	-0,91	-2,25	1,07	-0,26	-1,03	0,57	0,51	0,03	0,76	0,98	0,74	1,79	1,40	1,45
70	1,66	-0,34	0,91	0,29	1,07	0,42	0,55	1,10	0,57	0,66	1,15	0,56	1,63	1,49	1,20
71	4,39	2,60	-2,22	0,67	0,49	-0,26	0,15	0,14	0,00	0,16	0,20	0,02	0,62	0,30	-0,01
72	3,57	1,73	0,28	-0,33	1,01	0,21	-0,14	0,21	-0,04	0,06	0,13	0,09	0,57	0,40	-0,40
73	-3,80	0,35	-1,15	-6,24	4,46	-1,64	-1,28	2,37	-1,60	1,91	1,68	-0,94	6,81	1,21	0,17

RESULTADOS PRELIMINARES

74	-6,45	2,33	-1,21	-10,29	4,82	-2,34	-4,99	1,86	-3,12	-1,17	0,56	-2,36	3,79	0,15	-1,62
75	-5,03	-0,56	3,14	-3,77	-0,28	7,84	-0,18	0,68	3,58	2,17	0,47	1,11	6,25	0,20	0,46
76	-3,12	0,27	1,67	-4,43	-0,49	5,74	-1,90	0,88	2,73	0,24	0,97	0,26	4,48	0,99	-0,71
77	1,16	0,78	4,18	-7,88	1,22	-4,38	-2,64	0,58	-2,70	0,09	0,47	-2,06	3,92	0,52	-1,55
78	0,81	0,40	1,62	-9,09	0,80	-4,68	-4,72	0,36	-3,35	-1,52	0,15	-2,52	2,39	0,11	-1,72
79	0,57	-2,56	-0,38	-6,78	3,83	-1,60	-1,79	2,21	-1,51	1,28	1,87	-0,96	5,83	1,75	0,05
80	-5,05	1,17	-1,01	-11,33	4,35	-2,15	-5,57	1,47	-3,27	-1,91	0,72	-2,47	1,75	0,20	-1,92
81	-3,81	1,49	2,13	-8,66	-1,67	-3,81	-3,07	-0,70	-2,06	-0,18	-0,03	-1,54	3,54	0,18	-1,20
82	-8,25	-1,71	-2,34	-11,59	-2,46	-6,48	-4,15	-1,23	-3,52	0,97	-0,43	-1,84	5,32	0,02	-0,84
83	-3,74	1,22	0,33	-6,40	-4,48	-1,61	-1,24	-1,99	-1,11	1,31	-0,77	-1,37	5,08	-0,14	-1,28
84	-6,01	-2,65	0,28	-9,59	-4,53	-1,87	-3,95	-2,24	-1,32	-0,60	-0,73	-1,03	2,90	0,05	-0,58
85	-7,16	-1,20	3,96	-5,32	-3,65	10,53	-0,10	-0,53	2,68	2,37	-0,29	0,80	6,31	-0,15	-0,11
86	-3,48	-0,37	2,04	-7,73	-4,81	8,04	-3,39	-1,66	2,56	-1,20	-0,73	0,70	1,50	-0,14	-0,55
87	0,28	0,91	0,12	-2,79	-1,30	-2,75	-2,97	-1,64	-2,68	-2,01	-1,20	-1,92	-0,51	-0,63	-0,90
88	-0,81	0,49	-0,55	-3,90	-1,04	-4,46	-3,51	-1,16	-4,17	-2,42	-1,03	-3,02	-0,60	-0,46	-1,77
89	-0,81	0,69	0,87	-5,09	-0,17	-1,65	-4,75	-0,42	-1,85	-3,62	-0,36	-1,26	-1,72	0,08	-1,00
90	0,55	0,53	0,57	-4,70	0,48	-2,83	-4,56	0,12	-2,92	-3,52	0,16	-2,31	-1,27	0,28	-1,52
91	-2,07	-0,01	-0,88	-7,76	-0,22	-3,45	-5,61	-0,14	-2,31	-3,32	-0,12	-1,50	-1,17	0,20	-0,96
Ave.	-0,69	0,11	0,22	-3,63	0,50	-0,47	-1,09	0,37	-0,73	0,40	0,33	-0,67	3,21	0,34	-0,54
Máx	13,83	20,26	28,19	33,87	17,17	19,89	60,02	9,38	10,72	69,34	3,10	8,96	74,46	4,01	9,26
RMS	5,50	3,34	5,19	8,72	3,42	4,97	9,75	1,84	2,93	10,41	0,94	2,27	11,30	1,06	2,14
S	30,15	-4,15	-3,37	63,61	-5,48	5,86	95,01	-1,69	13,27	109,41	-0,36	15,61	118,79	-0,99	16,72
	-4,15	11,32	12,46	-5,48	11,56	6,89	-1,69	3,29	2,38	-0,36	0,78	0,61	-0,99	1,03	0,25
	-3,37	12,46	27,20	5,86	6,89	24,73	13,27	2,38	8,14	15,61	0,61	4,75	16,72	0,25	4,33
α, β, γ	-0,13	0,02	0,04	-0,53	0,07	-0,07	-0,24	0,08	-0,16	0,11	0,09	-0,18	0,60	0,06	-0,10
g_E		0,0006			0,0046			0,0112			0,0493			0,0319	
$t_{\Delta E}$		8,47			2,96			1,89			0,90			1,12	
Ave. ΔE_{ab}		5,43			6,83			4,49			3,69			5,37	

Si comparamos el valor crítico $t_{\Delta E}$ con el promedio de la diferencia total de color Ave. ΔE_{ab} podremos saber si las diferencias son estadísticamente significativas o no. Por tanto, la única geometría que no es estadísticamente significativa, es la 45°/120° ya que $t_{\Delta E} > \text{Ave. } \Delta E_{ab}$ según se explicó en la ecuación 1.34 del cálculo del intervalo de confianza para diferencias de color. Este resultado era de esperar ya que se había calculado anteriormente (Tabla 4.9) mediante el análisis de Hotelling para diferencias de color.

A nivel colorimétrico, si $\text{Ave } \Delta E_{ab}^* < 0.5$ el resultado es bueno, incluso si es menor de 0.2 es excelente. A la vista de nuestros resultados no podemos decir a nivel colorimétrico que nuestros resultados sean buenos. Es decir, que nos encontramos con grandes discrepancias en exactitud entre ambos instrumentos, superando claramente los límites de perceptibilidad, y rozando los límites tolerables a nivel industrial. Un pauta encontrada en la tabla anterior muestra que los promedios de diferencias parciales Δa^* y Δb^* , o sea en cromaticidad (colorido y tono), son pequeñas para geometrías especulares lejanas. Otros resultados parciales a comprobar son los valores máximos encontrados en las cinco geometrías, superando en algunos casos las 50 unidades ΔE_{ab} , lo cual resulta sorprendente. Aún así, y con todo esto, un estudio posterior a realizar sería cambiando la fórmula de diferencia de color ΔE_{ab} a otras mejoradas y basadas en ésta como CMC(l:c), ΔE_{94} y ΔE_{00} .

Tabla 4.11. Diferencias de color total ΔE_{ab}^* entre el promedio de 20 medidas para cada uno de los espectrofotómetros por cada geometría.

n°	45°/120°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°
1	8,67	1,13	1,22	1,93	3,29
2	11,20	2,00	2,35	1,82	2,54
3	4,87	4,19	1,30	1,57	5,35
4	5,25	10,79	6,45	2,71	1,53

RESULTADOS PRELIMINARES

5	2,00	8,67	4,93	3,17	4,93
6	3,43	12,65	7,73	4,07	2,77
7	2,38	8,43	4,55	3,56	6,41
8	0,72	12,08	7,90	4,36	2,75
9	4,37	8,11	2,02	2,52	7,02
10	3,08	9,18	5,11	1,51	4,68
11	4,31	12,45	5,33	2,64	5,26
12	12,81	17,32	8,71	3,63	7,59
13	7,39	4,95	1,11	3,11	7,11
14	0,65	9,73	7,23	3,77	5,35
15	9,75	5,22	1,67	3,81	7,46
16	6,74	5,65	1,37	0,76	16,79
17	8,91	4,91	0,81	2,70	7,08
18	7,13	8,56	5,10	1,20	2,20
19	7,64	3,69	0,82	2,98	6,98
20	9,43	10,26	5,79	2,39	5,58
21	14,83	35,28	60,77	69,92	75,04
22	30,68	51,80	65,61	70,10	68,32
23	10,51	14,17	2,83	2,01	5,71
24	1,88	14,04	7,64	3,59	3,13
25	6,54	7,97	1,11	2,71	6,19
26	1,92	8,99	4,31	1,55	2,44
27	4,43	7,44	1,92	3,03	7,21
28	4,16	11,37	4,43	0,98	2,06
29	6,01	12,36	3,47	2,83	6,44
30	6,09	15,92	7,94	3,60	2,63
31	7,73	1,53	1,25	2,91	6,28
32	1,91	0,86	0,66	1,03	2,75
33	3,16	1,21	1,81	1,52	3,25
34	1,73	1,26	0,48	0,46	1,27
35	0,74	0,38	0,58	0,75	1,73
36	1,00	0,70	0,41	0,63	1,60
37	4,27	2,01	1,17	1,06	1,93
38	4,76	0,71	0,99	1,49	2,72
39	1,15	1,02	1,23	1,29	2,64
40	4,62	2,46	2,34	1,69	3,34
41	2,29	1,41	1,05	1,08	1,96
42	6,04	3,95	1,91	1,32	2,61
43	1,50	1,20	1,05	1,62	4,13
44	39,02	31,15	18,12	9,38	6,78
45	35,04	29,28	16,69	7,85	5,48
46	0,69	0,98	0,85	0,85	1,93
47	5,35	0,50	0,60	0,74	2,03
48	2,75	1,18	0,35	1,01	2,61
49	1,61	0,50	1,20	1,11	2,06
50	8,66	0,97	1,06	2,86	6,58
51	1,94	0,96	0,94	1,35	3,16
52	1,44	1,71	2,84	2,89	4,75
53	8,09	1,07	1,25	1,56	3,67
54	5,68	1,61	1,71	3,05	6,28
55	5,23	1,13	0,81	0,89	1,78
56	6,05	1,30	1,35	0,97	2,18
57	2,77	0,92	1,18	1,58	3,55
58	1,33	0,75	1,36	1,80	3,90

59	1,90	1,19	0,72	1,01	2,56
60	1,31	0,55	0,88	0,90	2,09
61	0,51	0,34	0,46	0,73	1,65
62	2,31	0,91	1,28	0,95	1,93
63	1,67	1,71	2,24	1,25	1,91
64	1,76	1,39	1,59	1,13	1,82
65	5,20	1,67	0,93	0,33	0,76
66	7,51	3,01	1,72	2,79	5,11
67	1,46	1,28	1,68	2,12	3,65
68	1,57	1,63	1,73	2,32	3,97
69	5,62	1,51	0,76	1,44	2,70
70	1,93	1,19	1,35	1,44	2,51
71	5,56	0,87	0,20	0,25	0,69
72	3,98	1,08	0,26	0,17	0,81
73	3,98	7,85	3,13	2,71	6,92
74	6,96	11,60	6,17	2,69	4,13
75	5,96	8,70	3,65	2,48	6,27
76	3,55	7,27	3,43	1,04	4,64
77	4,41	9,10	3,82	2,12	4,24
78	1,85	10,25	5,80	2,95	2,95
79	2,65	7,94	3,22	2,46	6,08
80	5,29	12,32	6,63	3,21	2,60
81	4,62	9,61	3,76	1,55	3,74
82	8,74	13,50	5,58	2,12	5,38
83	3,95	7,98	2,59	2,05	5,24
84	6,57	10,77	4,73	1,39	2,96
85	8,27	12,34	2,73	2,52	6,32
86	4,05	12,15	4,56	1,57	1,60
87	0,96	4,13	4,32	3,03	1,21
88	1,10	6,01	5,58	4,01	1,93
89	1,37	5,35	5,12	3,85	2,00
90	0,96	5,51	5,42	4,21	2,00
91	2,25	8,50	6,07	3,65	1,53
Ave	5,43	6,83	4,49	3,69	5,37
Máx	39,02	51,80	65,61	70,10	75,04
RMS	8,27	10,60	10,35	10,70	11,55

4.2.2. Análisis de la exactitud

De mi estancia de investigación a principios del año 2007 en el Instituto de Física Aplicada “Torres Quevedo” del CSIC, en el Departamento de Metrología, durante la cual se traslado el espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10, se realizaron sobre él varios ensayos de exactitud, solamente posibles en este laboratorio de certificación. Veamos a continuación los resultados.

SEÑAL DE OSCURIDAD. RUIDO DE FONDO.

Para verificar que nuestro instrumento, FX10, no detecta ninguna señal o equivalentemente se obtiene un factor de reflectancia espectral cero en ausencia de muestra. Este apartado del estudio implica que tengamos que buscar una muestra u objeto que absorba toda la energía espectral que le llegue y no refleje nada. La mejor opción posible ha sido utilizar una trampa de luz que viene adjunta con otro de los espectrofotómetros del laboratorio. La trampa de luz es un dispositivo metálico negro con forma de L. Uno de sus lados está abierto y dentro tiene varias paredes que hacen que la luz se refleje internamente y no salga nada reflejado.

Una vez hecha la medida de la trampa de luz, que la llamaremos lectura de la línea del cero, para cada una de las geometrías se ha representado en la figura siguiente, y en ella se puede observar el comportamiento del espectrofotómetro en ausencia de luz reflejada en la muestra. Así, se puede ver que el espectrofotómetro FX10 reproduce bien la línea del cero para todas las geometrías menos para una. Este valor elevado en la geometría 45°/60° puede haber sido debido a un mal ajuste de la boca de la trampa de luz con la apertura de medida del espectrofotómetro ya que ambos tenían una sección muy parecida. De no ser este el motivo se debería de buscar la fuente del error.

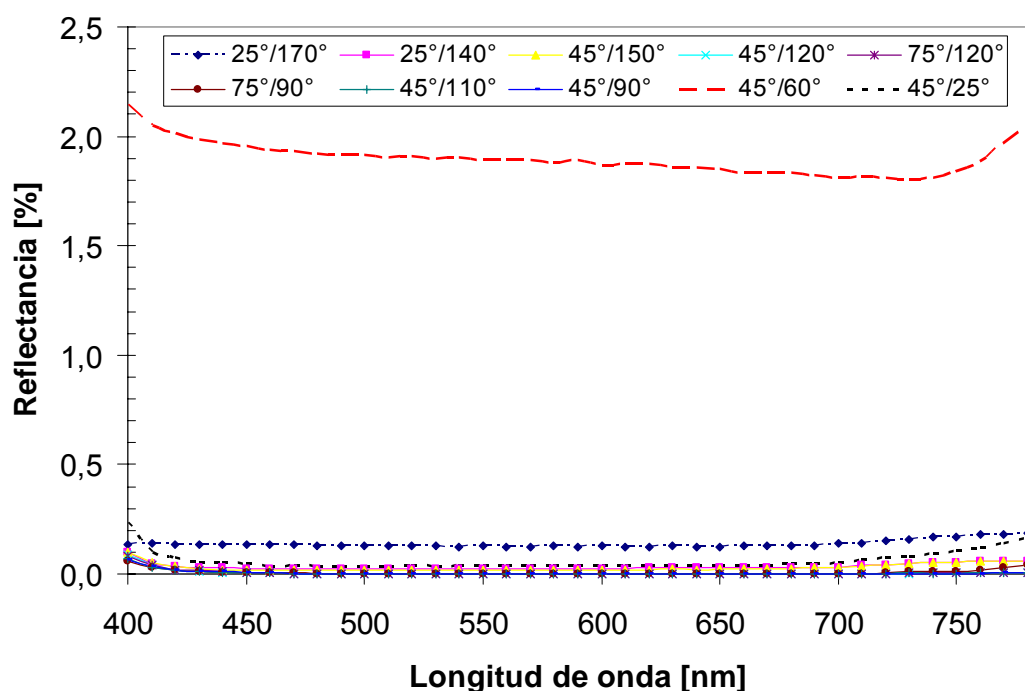


Figura 4.19. Espectros de reflectancia de la trampa de luz, línea del cero.

ERROR O INCERTIDUMBRE DE LA LONGITUD DE ONDA

Otro error sistemático de interés en los espectrofotómetros es el error de longitud de onda. Para verificar que nuestro instrumento reproduce bien la reflectancia en función de la longitud de onda vamos a medir el coeficiente de reflexión espectral de una lámina de óxido de holmio ya que es más absorbente a unas determinadas longitudes de onda que a otras para comprobar que se corresponde con los resultados tabulados (Tabla 4.12) para la reflexión de este material. Tras realizar la medida de la reflectancia del óxido de holmio se han obtenido los siguientes espectros de reflectancia.

En la Figura 4.20 se puede comprobar que aparecen unos mínimos de reflectancia a determinadas longitudes de onda o intervalos de longitudes de onda. Anotando las longitudes de onda a las cuales aparecen estos mínimos y comparándolas con las que vienen tabuladas para este material (Tabla 4.12) dentro de los intervalos de error de las medidas podremos ver si el espectrofotómetro mide bien la reflectancia en función de la longitud de onda.

Tabla 4.12. Longitudes de ondas tabuladas y experimentales para el Óxido de Holmio a las cuales la absorción es mínimo relativo.

Banda	λ certificada (nm), k=2	λ experimental (nm)
7	418.5 + / - 0.2	420 + / - 10
8	453.4 + / - 0.2	450 + / - 10
9	459.9 + / - 0.2	450 + / - 10
10	536.4 + / - 0.2	540 + / - 10
11	637.5 + / - 0.2	640 + / - 10

Como puede verse los valores de las longitudes de onda obtenidas calculando los mínimos de las curvas de reflectancia del Óxido de Holmio para cada una de las geometrías están en concordancia con los valores tabulados para cada uno de los mínimos dentro de la sensibilidad del FX10 (± 10 nm).

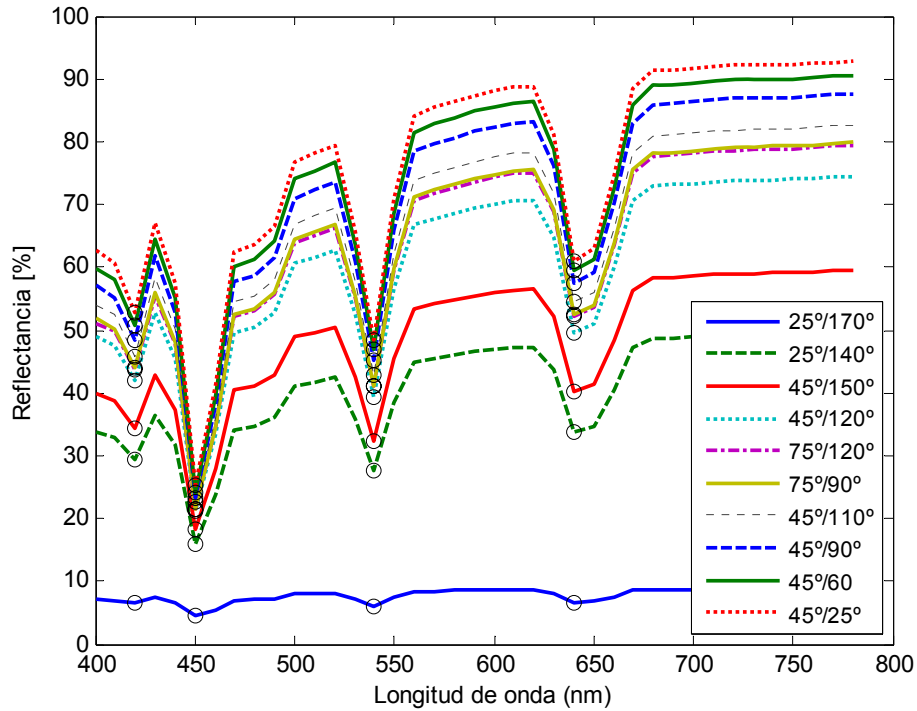


Figura 4.20: Espectros del Óxido de Holmio para las 10 geometrías del FX10.

EXACTITUD FOTOMÉTRICA. LINEALIDAD.

La medida del factor de reflectancia espectral de una muestra se obtiene a partir de la comparación de las señales de la muestra con un estándar bajo las mismas condiciones de medida. Por tanto tendremos que verificar que el instrumento hace un buen calibrado de la escala fotométrica comprobando que el factor de reflectancia es igual al estándar de la muestra medida. Para comprobar que esta relación se mantiene a lo largo de la escala tendremos que utilizar varias muestras acromáticas con distintos niveles de reflectancia para poder hacer un ajuste lineal a lo largo de toda la escala y comprobar que se ajusta bien.

Siguiendo la explicación del apartado de calibración y verificación de la introducción de de esta memoria, tomaremos medidas de las muestras acromáticas cedidas por el Departamento de Metrología del CSIC. La geometría de medida utilizada será la $45^\circ/90^\circ$ ya que no se dispone de factores de reflectancia espectrales patrón para el resto de geometrías. Se mide el ruido de fondo, para ello se sitúa la trampa de luz que viene adjunta con el espectrofotómetro en la zona de medida. A continuación se mide la señal, con lo que se obtiene el parámetro $S_{\lambda, \text{fondo}}$ de la ecuación del factor de reflectancia espectral (Ec. 1.15). Luego se cambia la trampa de luz por la muestra patrón Glossy White BK97 de la cual sí se posee su factor de reflectancia espectral $R_{\lambda, \text{blanco}}$, se mide y se obtiene la constante $S_{\lambda, \text{blanco}}$. A partir de ahora se van midiendo el resto de muestras estándar acromáticas que se posee su factor de reflectancia patrón para obtener sus factores espectrales de reflectancia.



Figura 4.13: Muestras acromáticas patrón NPL.

En la Tabla 4.13 se presentan los factores de reflectancia espectrales de las muestras patrón acromáticas para tres longitudes de onda cada una de ellas situada en una zona del espectro visible ya que poner el factor de reflectancia para todas las longitudes de onda hubiera hecho una tabla enorme y no cabría en la hoja aunque el cálculo para todas sí se ha hecho. A 460 nm para longitudes de onda corta, a 550 nm para longitudes de onda de la zona media del espectro y a 650 nm para la zona de longitudes de onda largas ya que son las zonas representativas del espectro visible.

Tabla 4.13: Factores de reflectancia de las muestras utilizadas para el ajuste lineal.

R(%) Muestra	Patrón $\lambda(460\text{nm})$	Prueba $\lambda(460\text{nm})$	Patrón $\lambda(550\text{nm})$	Prueba $\lambda(550\text{nm})$	Patrón $\lambda(650\text{nm})$	Prueba $\lambda(650\text{nm})$
A	0,43	0,47	0,45	0,48	0,39	0,42
H	6,12	5,38	5,78	5,14	5,34	4,84
E	24,77	24,79	25,16	25,2	24,94	24,85
L	30,07	28,39	30,36	28,9	29,76	28,45
F	61,13	61,56	61,65	62,05	61,4	61,63
M	64,74	63,31	65,13	63,83	64,91	63,51

En la tabla siguiente se muestran los resultados del ajuste lineal para algunas de las longitudes de onda del intervalo estudiado.

Tabla 4.14: Valores de la pendiente (m) y la ordenada en el origen (n) del ajuste lineal con su error para diferentes longitudes de onda.

$\lambda(\text{nm})$	m	$\varepsilon(\text{m})$	n	$\varepsilon(\text{n})$
400	1,01	0,02	0,53	0,78
440	1,00	0,02	0,47	0,62
460	1,00	0,02	0,46	0,63
500	1,00	0,01	0,41	0,59
560	1,00	0,01	0,38	0,50
600	1,00	0,01	0,30	0,47
650	1,01	0,01	0,31	0,50
700	1,01	0,01	0,24	0,46
780	1,01	0,01	0,26	0,51

A la vista de los resultados podemos ver que la pendiente vale 1 variando en la segunda cifra decimal y tiene un error pequeño ya que la falta de exactitud en el blanco de referencia afecta a la pendiente se puede concluir que el blanco de referencia está bien calibrado. Por otra parte en los resultados del ajuste lineal tenemos la ordenada en el origen y su error. La ordenada en el origen es el valor de la reflectancia en ausencia de muestra por lo tanto el cero indica que

se ajusta bastante bien aunque el error no sea tan pequeño como el de la pendiente se puede decir que entra dentro de lo correcto. La falta de calibrado de la línea de cero se ve reflejada en la ordenada en el origen del ajuste por tanto para mejorar el error de la ordenada en el ajuste lineal se tendrá que mejorar la línea de cero descrita anteriormente.

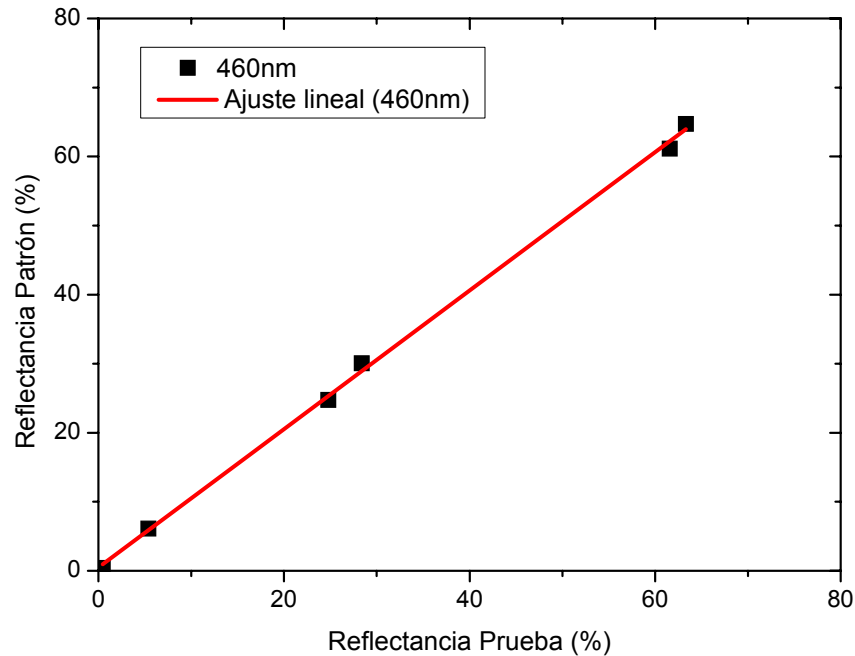


Figura 4.21: Ajuste lineal de los factores de reflectancia patrón frente a los de prueba para una longitud de onda de 460 nm.

DERIVA

Para analizar la deriva del instrumento FX10, que es como cambia la lectura de la reflectancia de una muestra a lo largo del tiempo se realizaron una serie de medidas de una muestra a lo largo del tiempo. En nuestro caso vamos a medir la claridad L^* . Para ello se realizan seis medidas de claridad de la placa blanca estándar a lo largo de un periodo de tiempo igual a tres horas. Luego se representan estas medidas frente al tiempo y se comprueba que las medidas se mantienen constantes con una cierta sensibilidad. En el caso de que no se mantuvieran constantes existirían problemas en el instrumento que deberían de ser corregidos.

A la vista de los resultados de la Figura 4.22 se puede decir que nuestro espectrofotómetro no tiene problemas de deriva ya que las medidas se mantienen constantes a lo largo de un tiempo corto de 3 horas ya que los valores de la claridad se mantienen constantes a partir de la primera cifra decimal. Quedaría comprobar estos mismos resultados pero para tiempos mucho más largos como por ejemplo en distintos meses.

El tiempo mínimo necesario para que las medidas se estabilicen está alrededor de los 40 minutos por tanto sería recomendable esperar como mínimo este tiempo en el momento de ponerlo en marcha para tomar cualquier medida.

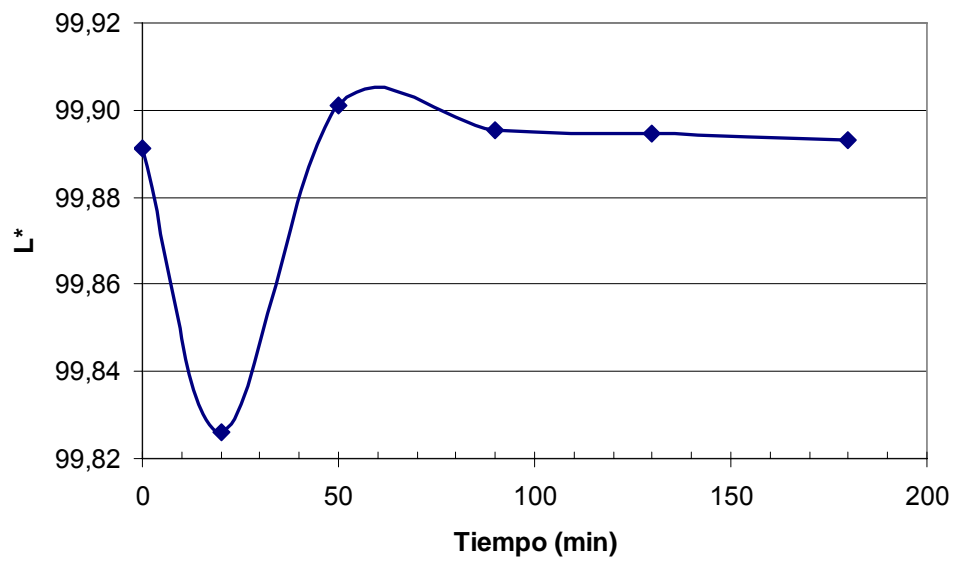


Figura 4.15: Luminancia L^* en función del tiempo para la geometría 45°/90°.

5. Conclusiones finales

La caracterización del goniocromatismo con un nuevo instrumento ha sido el tema central de esta memoria de investigación, tema que sigue candente en la comunidad científico-tecnológica de la Ciencia y Tecnología del Color. En particular, nos hemos centrado en el análisis de la incertidumbre del espectrofotómetro multi-ángulo Datacolor FX10, tanto a nivel de precisión (repetibilidad y reproducibilidad, siguiendo las indicaciones de la norma ASTM E2214-08) y de exactitud. En algunos casos, hemos complementado el estudio con otros instrumentos de referencia: un espectrofotómetro multi-ángulo X-Rite MA68II, y, el espectrofotómetro bidireccional 45/90 en el IFA-CSIC (Madrid), réplica de uno en el NPL (Reino Unido). He aquí las conclusiones principales:

PRECISIÓN

Tanto para la muestra blanca estándar como para la goniocromática el test de repetibilidad MCDF con respecto a la primera medida para una geometría de 45/90 es excelente, muy por debajo del $0.5 \Delta E_{ab}$ y el con test de significación estadística encontramos que las diferencias de color son estadísticamente significativas. Esto último quiere decir, que a pesar de que a nivel colorimétrico el nivel de repetibilidad es excelente, el test estadístico nos advierte que las diferencias encontradas pueden deberse a errores sistemáticos, en cualquier caso nunca aleatorios.

En cuanto a la reproducibilidad entre los dos espectrofotómetros (FX10 y MA68II), después de haber analizado 91 muestras especiales que a la vista del test de significación y del análisis de Hotelling, la única geometría que no es estadísticamente significativa es la 45°/120° aunque dicha geometría presente mayores desviaciones en exactitud al ser la de menor ángulo especular, es decir, más cerca del ángulo especular de 135 deg.

EXACTITUD

Cumple perfectamente con los requisitos de error en la longitud de onda pero debería buscarse el modo de mejorar los resultados en cuanto a la linealidad, la deriva y la señal de oscuridad. En cualquier caso, los ensayos aplicados aquí se consideran dentro de lo normal para cualquier instrumento comercial de medida del color, aunque en este caso corresponda a un instrumento compuesto de 10 mini-espectrofotómetros bidireccionales.

Éstas son las conclusiones más generales, pero muchas otras, de menor nivel, también se han podido extraer de los resultados, y que serán analizadas y aprovechadas para trabajos posteriores. En cualquier caso, esta memoria de investigación va a servir de mucha ayuda para el desarrollo de nuevas contribuciones (artículos de revista, contribuciones a congresos, posibles proyectos I+D+i con instituciones y empresas) del Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante en los próximos años. Por tanto, esta memoria de investigación va a afianzar a este grupo de investigación de la UA como uno de los grupos más destacados, tanto a nivel nacional como internacional, en la caracterización del goniocromatismo a todos los niveles (comparación de instrumentos, nuevos instrumentos, y, formulación óptica de pigmentos goniocromáticos).

6. Bibliografía

F. Agahian, S.H. Amirshahi: "A New Matching Strategy: Trial of the Principal Component Coordinates". *Color Res. Appl.*, 33, 1, 10-18 (2008).

American Society for Testing and Materials (ASTM): *Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System*. West Conshohocken: Standard ASTM E0308-06, 2006.

American Society for Testing and Materials (ASTM): *Standard Practice for Specifying and Verifying the Performance of Color-Measuring Instruments*. West Conshohocken: Standard ASTM E2214-08, 2008.

American Society for Testing and Materials (ASTM): *Standard Terminology of Appearance*. West Conshohocken: Standard ASTM E284-08, 2008.

H. Arai, G. Baba: "Micro-Brilliance of Anisotropic Paint Surfaces". *Proc. 10th Congress of the International Colour Association - AIC* (Granada, 2005), 10, 813-816 (2005).

C.A. Arancibia-Bulnes, J.C. Ruiz-Suárez: "Average path-length parameter of diffuse light in scattering media". *Appl. Opt.*, 38, 9, 1877-1883 (1999).

J.S. Arney, P.G. Anderson, G. Franz, W. Pfeister: "Color Properties of Specular Reflections". *J. Imaging. Sci. Technol.*, 50, 3, 228-232 (2006).

J.S. Arney, H. Heo, P.G. Anderson: "A Micro-Goniophotometer and the Measurement of Print Gloss". *J. Imaging. Sci. Technol.*, 48, 5, 458-463 (2004).

C.B. Arnold, J.L. Beard: "An ERIM perspective on BRDF measurement technology", in *Scatter from Optical Components*, J. C. Stover, ed., *Proc Soc. Photo-Opt. Instrumen. Eng.* 1165, 112-134 (1989).

N. Attarchi, S.H. Amirshahi: "Reconstruction of Reflectance Data by Modification of Berns' Guassian Method". *Color Res. Appl.*, 34, 1, 26-32 (2009).

Auger, Stout, Martínez 2005 → J-C. Auger, B. Stout, V. Martínez: "Scattering efficiency of aggregated clusters of spheres: dependence on configuration and composition". *J. Opt. Soc. Am. A*, 22, 12, 2700-2708 (2005).

G. Baba, K. Suzuki: "Gonio-spectrophotometric análisis of white and chromatic reference materials". *Anal. Chim. Act.*, 380, 173-182 (1999).

P. Bamfield: *Chromic Phenomena. The Technological Applications of Colour Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.

R.S. Berns: "A Generic Approach to Color Modeling". *Color Res. Appl.*, 22, 5, 318-325 (1997).

R.S. Berns: *Billmeyer and Saltzman's principles of color technology*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

R.S. Berns, L. Reniff: "An abridged technique to diagnose spectrophotometric errors". *Color Res. Appl.*, 22, 1, 51-60 (1997).

- S. Berthier: *Iridescences. The Physical Colors of Insects*. New York: Springer, 2007.
- Berthier, Charron, Boulenguez 2006 → S. Berthier, E. Charron, J. Boulenguez: “Morphological structure and optical properties of the wings of Morphidae”. *Insect Sci.*, 13, 145-157 (2006).
- U. Binger, W. Halbritter, W. Jordan, G. Sauter, W. Steudtner, N. Wagner: “The new hemispherical robot goniophotometer of the central laboratoru for light measurements of Osram GMBH Munich”. *Publication CIE x33:2008: Proc. CIE Expert Symposium on Advances in Photometry and Colorimetry* (Torino, 2008), 159-163 (2008).
- J-F. Bloch, R. Sève: “About the Theoretical Aspect of Multiple Light Scattering: Silvy’s Theory”. *Color Res. Appl.* 28, 3, 227-228 (2003).
- C.F. Bohren: “Scattering by particles”. Publicado en M. Bass (ed.): *Handbook of Optics*. Vol. I. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1995. Cap. 6.
- C.F. Bohren, D.R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York. John Wiley and Sons, 1983.
- M. Born, E. Wolf: *Principles of Optics*. 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.
- P.D. Burns, R.S. Berns: “Error propagation analysis in color measurement and imaging”. *Color Res. Appl.*, 22, 4, 280-289 (1997).
- G. Buxbaum, G. Pfaff: *Industrial Inorganic Pigments*. Weinheim: Wiley.VCH, 2005.
- J. Campos, M. Rubiño, F. Castillo, A. Pons: “Comparación de Instrumentos de Medida del Color”. *Opt. Pura. Appl.*, 37, 1, 113-118 (2008).
- Campos, Pons, Martín 2005 → J. Campos, A. Pons, J. Martín: “Reflectance changes in white reflectance standards measured in different instruments with 0/d geometry”. *Proc. 10th Congress of the International Colour Association - AIC* (Granada, 2005), 10, 41-44 (2005).
- P. Capilla, J.M. Artigas, J. Pujol: *Fundamentos de colorimetría*. Valencia: Universidad de Valencia, 2002.
- G. Chartier: *Introduction to Optics*. Berlin: Springer, 2005.
- R.A. Charvat: *Coloring of plastics*. 2nd ed.. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- J-H. Cho, S-H. Lim: “Internal structure analysis of mica particles coated with metal oxide by transmission electron microscopy”. *Dyes and Pigments*, 69, 192-195 (2006).
- E. Chorro, F. Martínez-Verdú, J. Campos, A. Pons: “On the importance of rotating metallic and pearlescent samples around the normal in multi-gonio-spectrophotometric measurements”. *Publication CIE x33:2008: Proc. CIE Expert Symposium on Advances in Photometry and Colorimetry* (Torino, 2008), 139-140, A1-A6 (2008).
- Y.S. Chung, J.H. Xin, K.M. Sin: “Improvement of inter-instrumental agreement for reflectance spectrophotometers”. *Color. Technol.*, 120, 284-292 (2004).
- Commission Internationale de l’Eclairage (CIE): *Practical methods for the measurement of reflectance and transmittance*. Wien: Publication CIE n° 130, 1998.

- Commission Internationale de l'Eclairage (CIE): *Colorimetry*, 3rd ed. Wien: Publication CIE n° 15, 2004.
- P.J. Clarke: *Surface Colour Measurements*. NPL Measurement Good Practice Guide No. 96. Teddington: National Physical Laboratory, 2006.
- P.J. Clarke: *Regular Transmittance Measurements*. NPL Measurement Good Practice Guide No. 97. Teddington: National Physical Laboratory, 2006.
- R.L. Cook. K.E. Torrance: "A reflectance model for computer graphics", *ACM Trans. Graphics* 1, 7-24 (1982).
- W.R. Cramer: "Magical Mixtures". *Paint Coat. Ind.*, 27, 9, 72-75 (1999).
- W.R. Cramer: "Examples of Interference and Color Pigment Mixtures Green with Red and Red with Green". *Col. Res. Appl.*, 27, 4, 276-281 (2002).
- W.R. Cramer, P. Gabel: "Measuring special effects". *Paint Coat. Ind.*, 29, 9, 36-46 (2001).
- F. Curiel, W.E. Vargas, R.G Barrera: "Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra". *Appl. Opt.*, 41, 28, 5969-5978 (2002).
- A. da Silva, M. Elias, C. Andraud, J. Lafait: "Comparison of the auxiliary function method and the discrete-ordinate method for solving the radiative transfer equation for light scattering". *J. Opt. Soc. Am. A*, 20, 12, 2321-2329 (2003).
- A. da Silva, C. Andraud, J. Lafait, T. Robin, R.G. Barrera: "A model of the angular distribution of light scattered by multilayered media". *J. Mod. Opt.*, 51, 3, 313-332 (2004).
- M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedferri: "Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium". *Color Res. Appl.*, 33, 3, 221-228 (2008).
- J.A. Dobrowolski: "Optical properties of films and coatings". Publicado en M. Bass (ed.): *Handbook of Optics*. Vol. I. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1995. Cap. 42.
- A. Dogariu: "Volume scattering in random media". Publicado en M. Bass (ed.): *Handbook of Optics*. Vol. III. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2000. Cap. 3.
- A. Doicu, T. Wriedt, Y.A. Eremin: *Light Scattering by Systems of Particles*. Berlin: Springer, 2006.
- L. Dombrowski, J. Randiranalisoa, D. Baillis: "Modified two-flux approximation for identification of radiative properties of absorbing and scattering media from directional-hemispherical measurements". *J. Opt. Soc. Am. A*, 23, 1, 91-98 (2006).
- J. Dorsey, H. Rushmeier, F. Sillion: *Digital Modeling of Material Appearance*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- P. Dutré, K. Bala, P. Bekaert: *Advanced Global Illumination*, 2nd ed. New York: A K Peters Ltd., 2006.
- E.A. Early, M.E. Nadal: "Uncertainty analysis for reflectance colorimetry". *Color Res. Appl.*, 29, 3, 205-216 (2004).

- W.G. Egan, T. Hilgeman, J. Reichman: "Determination of Absorption and Scattering Coefficients for Nonhomogeneous Media. 2: Experiment". *Appl. Opt.*, 12, 8, 1816-1823 (1973).
- M. Elias, G. Elias: "New and fast calculation for incoherent multiple scattering". *J. Opt. Soc. Am. A*, 19, 5, 894-901 (2002).
- M. Elias, G. Elias: "Radiative transfer in inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method". *J. Opt. Soc. Am. A*, 21, 4, 580-589 (2004).
- M. Elias, L. Simonot, M. Menu: "Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer". *Opt. Comm.*, 191, 1-7 (2001).
- P. Emmel: "Physical models for color prediction". Publicado en G. Sharma (ed.): *Digital Color Imaging Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2003, cap. 3.
- S. Ershov, K. Kolchin, K. Myszkowski: "Rendering Pearlescent Appearance Based On Paint-Composition Modelling". *Eurographics*, 20, 3 (2001).
- O. Eterradosi, S. Perquis, V. Mikec: "Using Appearance Maps Drawn from Goniocolorimetric Profiles to Predict Sensory Appreciation of Red and Blue Paints". *Color Res. Appl.*, 34, 1, 68-74 (2008).
- N. Etherden, T. Tesfamichael, G.A. Niklasson, E. Wäckelgård: "A theoretical feasibility study of pigments for thickness-sensitive spectrally selective paints". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 1115-1122 (2004).
- M.D. Fairchild, D.J.O. Daoust: "Goniospectrophotometric analysis of pressed PTFE powder for use as a primary transfer standard", *Appl. Opt.* 27, 3393-3396 (1988).
- H.S. Fairman, H. Hemmendinger: "Stability of ceramic color reflectance standards". *Color Res. Appl.*, 23, 6, 408-415 (1998).
- X. Feng, J.R. Schott, T. Gallagher: "Comparison of methods for generation of absolute reflectance-factor values for bidirectional reflectance-distribution studies", *Appl. Opt.* 32, 1234-1242 (1993).
- J.D. Foley, A. van Dam, S.K. Feiner, J.F. Hughes: *Computer Graphics: Principles and Practice*, 2nd ed., Addison Wesley, Reading, MA, 1996.
- J.R. Fisvad, N.J. Christensen, H.W. Jensen: "Computing the Scattering Properties of Participating Media Using Lorenz-Mie Theory". *ACM Trans. Graph.*, 26, 3, 60.1-60.10 (2007).
- J.L. Gardner: "Uncertainty estimation in colour measurement". *Color Res. Appl.*, 25, 5, 349-355 (2000).
- J.L. Gardner: *Uncertainties in surface colour measurements*. NPL Measurement Good Practice Guide No. 95. Teddington: National Physical Laboratory, 2006.
- E. Gilabert: *Medida del color*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- E. Gilabert, F. Martínez-Verdú: *Medida de la luz y el color. Vol. 2 (problemas)*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2007.

- M.R. Gonçalves, O. Marti: "Experimental observation of the scattering of light by planar metallic nanoparticles". *New J. Phys.*, 5, 160.1-160.14 (2003).
- G.F. Grether, G.R. Kolluru, K. Nersissian: "Individual colour patches as multicomponent signals". *Biol. Rev.*, 79, 583-610 (2004).
- R.D. Guenther: *Encyclopedia of Modern Optics*. New York: Academic Press, 2004.
- H. Haneishi, T. Iwanami, N. Tsmura, Y. Miyake: "Goniospectral Imaging of 3D Objects". *Proc. 6th Color Imaging Conference - CIC* (Scottsdale, 1998), 6, 173-176 (1998).
- A.R. Hanson, M.R. Pointer, P.J. Clarke: *The Uncertainty of Surface Colour Measurements made with Commercially Available Instrumentation and Recommended Calibration Protocols*. NPL Report DQL-OR 005. Teddington: National Physical Laboratory, 2004.
- R.M. Harris: *Coloring technology for plastics*. Norwich: William Andrew, 1999.
- E. Hecht: *Optics*. 4th ed. San Francisco: Addison-Wesley, 2002.
- W. Herbst, K. Hunger: *Industrial Organic Pigments*. 3rd ed. Weinheim: Wiley.VCH, 2004.
- J. Hiltunen: *Accurate Color Measurement*. Academic Dissertation, Faculty of Science, University of Joensuu (Finland, 2002).
- J. Hiltunen, P. Silfsten, T. Jaaskelainen, J.P.S. Parkkinen: "A qualitative description of thermochromism in color measurements". *Color Res. Appl.*, 23, 6, 408-415 (1998).
- S. Holopainen, F. Manoocheri, E. Ikonen: "Goniofluoremeter for characterization of fluorescent materials". *Appl. Opt.* 47, 835-842 (2008).
- R.W.G. Hunt: *Measuring colour*, 3rd ed. Kingston-upon-Thames: Fountain Press, 1998.
- A. Ingleson, M.H. Brill: "Methods of selecting a small reflectance set as a transfer standard for correcting spectrophotometers". *Color Res. Appl.*, 31, 1, 13-17 (2006).
- C. Jing, S.X. Hanbing: "The preparation and characteristics of cobalt blue colored mica titania pearlescent pigments by microemulsions". *Dyes and Pigments*, 75, 766-769 (2007).
- J.J. Joshi, H.S. Shah, R.V. Mehta: "Application of Multi-Flux Theory Based on Mie Scattering to the Problem of Modeling the Optical Characteristics of Colored Pigmented Paint Film: Part II.". *Color Res. Appl.*, 28, 4, 308-316 (2003).
- J.J. Joshi, D.B. Vaidya, H.S. Shah: "Application of Multi-Flux Theory Based on Mie Scattering to the Problem of Modeling the Optical Characteristics of Colored Pigmented Paint Film". *Color Res. Appl.*, 26, 3, 234-245 (2001).
- T. Junru, F. Xiansong, H. Wnxiang, C. Xiuzeng, W. Li: "The preparation and characteristics of a multi-cover-layer type, blue mica titania, pearlescent pigment". *Dyes and Pigments*, 56, 93-98 (2003).
- Y. Kann, A. Maznev: "Color Control of Interference Pigments Dispersed in Translucent Media". *Color Res. Appl.*, 27, 2, 83-87 (2002).
- A. Karbast, S. Moradian, S. Astaban: "Improving the performance of computer color matching procedures". *J. Opt. Soc. Am. A*, 25, 9, 2251-2262 (2008).

- D.J. Kemp, R.L. Rutowski: "Condition dependence, quantitative genetics, and the potential signal context or iridescent ultraviolet butterfly coloration". *Evolution*, 61, 168-183 (2007).
- A. Kimachi, N. Tanaka, S. Tominaga: "A Goniometric System for Measuring Surface Reflection Using Two Robot Arms". *Proc. 3rdth European Conference on Color in Graphics, Imaging and Vision - CGIV* (Leeds, 2006), 3, 378-381 (2006).
- E. Kirchner, G-J. van den Kieboom, L. Njo, R. Supèr, R. Gottenbos: "Observation of Visual Texture of metallic and Pearlescent Materials". *Col. Res. Appl.*, 32, 4, 256-266 (2007).
- E. Kirchner, J. Houweling: "Measuring flake orientation for metallic coatings". *Prog. Org. Coat.*, 57, (2008, in press).
- M. Knoth, G. Miehe, H. Fuess: "Characterization of Pearl Luster Pigments". *Adv. Eng. Mat.*, 7, 10, 929-931 (2005).
- P. Koirala, M. Hauta-Kasari, J. Hiltunen, J. Parkkinen: "Reflectance Prediction in Multi-angle Measurement by Wiener Method". *Proc. 16th Color Imaging Conference - CIC* (Portland, 2008), 6, 221-226 (2008).
- J.A. Ladson, H.S. Fairman: "Software for the Absolute Color Values and Calibration of Spectrometers. An Instrument Correction Program".. *Proc. 21th Non-Impact Printing Technologies - NIP* (Baltimore, 2005), 21, 476-479 (2005).
- R. Lambourne, T.A. Strivens: *Paint and surface coatings. Theory and Practice*. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999.
- D.A. Landgrebe: *Theory methods in multispectral remote sensing*. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- J.I. Larruquert: "Reflectance optimization of inhomogeneous coatings with continuous variation of the complex refractive index". *J. Opt. Soc. Am. A*, 23, 1, 99-107 (2006).
- Leloup, et al. 2005 → F. Leloup, P. Hanselaer, M. Pointer, J. Verluys: "Characterization of gonio-apparent colours". *Proc. 10th Congress of the International Colour Association - AIC* (Granada, 2005), 10, 515-518 (2005).
- C. Li: "CIETC1-71 Perspective: An Overview on Accurately Computing Tristimulus Values". *Proc. 16th Color Imaging Conference - CIC* (Portland, 2008), 16, 22-27 (2008).
- H. Li, S.C. Foo, K.E. Torrance, S.H. Westin: "Automated three-axis gonireflectometer for computer graphics applications". *Proc. SPIE (Advanced Characterization Techniques for Optics, Semiconductors, and Nanotechnologies II)*, 5878, 101-111 (2005).
- C. Li, M.R. Luo: "Effective correction modelling between colorimetric datasets". *Proc. 14th Color Imaging Conference - CIC* (Scottsdale, 2006), 14, 252-256 (2005).
- L. Liu, R. Gong, D. Huang, Y. Nie, C. Liu: "Calculation of emittance of a coating layer with the Kubelka-Munk theory and the Mie-scattering model". *J. Opt. Soc. Am. A*, 22, 11, 2424-2429 (2005).
- R.D. Lozano: "A New Approach to Appearance Characterization". *Color Res. Appl.*, 31, 3, 164-167 (2006).

- D.W. Mackowski: "Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters". *J.O pt. Soc. Am. A*, 11, 11, 2851-2861 (1994).
- H.A. Macleod: *Thin-film optical filters*. 3rd ed. Bristol: Institute of Physics, 2001.
- B. Maheu, G. Gouesbet: "Four-flux models to solve the scattering transfer equation: special cases". *Appl. Opt.*, 25, 7, 1122-1128 (1986).
- B. Maheu, J.N. Letoulouzan, G. Gouesbet: "Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters". *Appl. Opt.*, 23, 19, 3353-3362 (1984).
- F.J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders: "Effect pigments – past, present and future". *Prog. Org. Coat.*, 54, 150-163 (2005).
- C.S. McCamy: "Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part I. Macro appearance". *Color Res. Appl.*, 21, 292-304, 1996.
- R. McDonald: *Colour Physics for Industry*. Bradford: The Society of Dyers and Colourists, 1997.
- J.M. Medina: "Proposed Metameric Indices for Goniochromatic Objects". *Col. Res. Appl.*, 27, 6, 382-390 (2002).
- J.M. Medina: "Linear basis for metallic and iridescent colors". *Appl. Opt.*, 47, 30, 5644-5653 (2008).
- G.W. Meyer, H.B. Westlund, P.A. Walker, J.P. Wingard: "A Computer Graphic System for Rendering Gonio-Apparent Colors". *Proc. 9th Congress of the International Colour Association - AIC* (Rochester, 2001), 2, 211-214 (2001).
- M. Mikula, M. Čeppan, K. Vaško: "Gloss and Goniochromimetry of Printed Materials". *Col. Res. Appl.*, 28, 5, 335-342 (2003).
- A. Mirhabibi, M. Esfidari, R. Aghababazedh: "Synthesis of gold pearlescent pigment via heat treatment of mica". *J. Coat. Technol.*, 5, 1, 73-76 (2008).
- M.I. Mishchenko: "Light scattering by size-shape distributions of randomly oriented axially symmetric particles of a size comparable to a wavelength". *Appl. Opt.*, 32, 24, 4652-4666 (1993).
- M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis: *Light Scattering by Nonspherical Particles*. San Diego: Academic Press, 2000.
- M.I. Mishchenko, L.D. Travis, A. A. Lacis: *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- M. Moahmmadi, R.S. Berns: "Diagnosis and correcting systematic errors in spectral-based digital imaging". *Proc. 13th Color Imaging Conference - CIC* (Scottsdale, 2005), 13, 25-30 (2005).
- R. Molenaar, J.J. ten Bosch, J.R. Zijp: "Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination". *Appl. Opt.*, 38, 10, 2068-2077 (1999).
- P.S. Mudgett, L.W. Richards: "Multiple Scattering Calculations for Technology". *Appl. Opt.*, 10, 7, 1485-1502 (1971).

- J. Mutanen, T. Jaaskelainen, J.P.S. Parkkinen: "Thermochromism of fluorescent colors". *Color Res. Appl.*, 30, 3, 163-171 (2005).
- M.E. Nadal, E.A. Early: "Color Measurements for Pearlescent Coatings". *Col. Res. Appl.*, 29, 1, 38-42 (2004).
- M.E. Nadal, G. Obein: "NIST goniospectrometer for surface color measurements". *Publication CIE x33:2008: Proc. CIE Expert Symposium on Advances in Photometry and Colorimetry* (Torino, 2008), 134-138 (2008).
- M.E. Nadal, E. Ambler Thompson: "NIST Reference Goniophotometer for Specular Gloss Measurements". *J. Coat. Technol.*, 73, 917, 73-80 (2001).
- T. Nakaguchi, M. Kawanishi, N. Tsumura, Y. Miyake: "Optimization of camera and illumination directions on Gonio spectral imaging methods". *Proc. 3rdth European Conference on Color in Graphics, Imaging and Vision - CGIV* (Leeds, 2006), 3, 287-290 (2006).
- Y. Ohno: "A flexible bandpass correction method for spectrometers". *Proc. 10th Congress of the International Colour Association - AIC* (Granada, 2005), 10, 697-700 (2005).
- G. Pfaff: *Special Effect Pigments*. Norwich: William Andrew Publishers, 2008.
- G. Pfaff, P. Reynders: "Angle-dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments". *Chem. Rev.*, 99, 7, 1963-1862 (1999).
- P.E. Pierce, R.T. Marcus: "Radiative Transfer Theory Solid Color-Matching Calculations". *Col. Res. Appl.*, 22, 2, 72-87 (1997).
- M.R. Pointer, N.J. Barnes, P.J. Clarke, M.J. Shaw: "A new goniospectrophotometer for measuring gonio-apparent materials". *Color. Technol.*, 121, 96-103 (2005).
- A. Pons, J. Campos: "Spectrophotometric error in colour coordinates introduced by fluorescence of white calibration tile". *Color Res. Appl.*, 29, 2, 111-114 (2004).
- J. Reichman: "Determination of Absorption and Scattering Coefficients for Nonhomogeneous Media. 1: Theory". *Appl. Opt.*, 12, 8, 1811-1815 (1973).
- H. Römer: *Theoretical Optics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- A.K. Roy, S.K. Sharma: "A simple analysis of the extinction spectrum of a size distribution of Mie particles". *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 7, 675-684 (2005).
- A.I. Ruppertsberg, M. Bloj: "Colour accuracy in computer simulations for the study of illumination phenomena". *Proc. 3rdth European Conference on Color in Graphics, Imaging and Vision - CGIV* (Leeds, 2006), 3, 448-451 (2006).
- R.L. Rutowski, J.M. Macedonia, J.W. Merry, N.I. Morehouse, K. Yturralde, L. Taylor-Taft, D. Gaalema, D.J. Kemp, R.S. Papke: "Iridescent ultraviolet signal in the orange sulphur butterfly: spatial, temporal and spectral properties". *Biol.J. Linnean Soc.*, 90, 349-364 (2007).
- Y.C. Ryu, T.G. Kim, G-S. Seo, J.H. Park, C.S Suh, S-S. Park, S-S. Hong, G.D. Lee: "Effect of substrate on the phase transformation of TiO₂, in pearlescent pigment". *J. Industrial. Eng. Chem.*, 14, 213-218 (2008).

- L.B. Scaffardi, N. Pellegrì, O. de Sanctis, J.O. Tocho: "Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy". *Nanotechnol.*, 16, 158-163 (2005).
- J. Schanda: *Colorimetry: understanding the CIE System*. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- T. Schuman, A. Karlsson, J. Larsson, M. Wikström, M. Rigdahl: "Characteristics of pigment-filled polymer coating on paperboard". *Prog. Org. Coat.*, 54, 360-371 (2005).
- K.K. Sharma: *Optics. Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- M. Shaw, T. Goodman: "Array-based goniospectroradiometer for measurement of spectral radiant intensity and spectral total flux of light sources". *Appl. Opt.* 47, 2637-2647 (2008).
- X-M. Shu, J. Fang, Q. Shao, H-Y. Yuan, W-C. Fan: "Fire Smoke Particle Size Measurement Based on the Multiwavelength and Multiangle Light Scattering Method". *Chin. Phys. Lett.*, 23, 2, 385-387 (2006).
- L. Simonot, M. Elias: "Color Change Due to a Varnish Layer". *Color Res. Appl.*, 29, 3, 196-204 (2004).
- L. Simonot, M. Elias, E. Charron: "Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation". *Appl. Opt.*, 43, 12, 2580-2587 (2004).
- H.M. Smith: *High Performance Pigments*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- M. Srinivasarao: "Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths". *Chem. Rev.*, 99, 1935-1961 (1999).
- E.I. Stearns, R.E. Stearns: "An example of a method for correcting radiance data for bandpass error". *Color Res. Appl.*, 13, 4, 257-259 (1988).
- V. Štengl, J. Šubrt, S. Bakardjieva, A. Kalendova, P. Kalenda: "The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides". *Dyes and Pigments*, 58, 239-244 (2003).
- H.J. Streitberger, K.F. Dössel: *Automotive Paints and Coatings*, 2nd ed. Wienheim: Wiley-VCH, 2008.
- L-P. Sung, M.E. Nadal, M.E. McKnight, E. Marx, B. Laurenti: "Optical Reflectance of Metallic Coatings: Effect of Aluminum Flake Orientation". *J. Coat. Technol.*, 74, 932, 55-63 (2002).
- H. Tada, S.E. Mann, I.N. Miaoulis, P.Y. Wong: "Effects of a butterfly scale microstructure on the iridescent color observed at different angles". *Appl. Opt.* 37, 9, 1579-1584 (1998).
- A. Tagaki, S. Sato, G. Baba: "Prediction of Spectral Reflectance Factor Distribution of Color-Shift Paint Finishes". *Col. Res. Appl.*, 32, 5, 378-387 (2007).
- A. Tagaki, A. Watanabe, G. Baba: "Prediction of Spectral Reflectance Factor Distribution of Automotive Paint Finishes". *Col. Res. Appl.*, 30, 4, 275-282 (2005).
- R. Talbert: *Paint Technology Handbook*. Boca Raton: Taylor and Francis (CRC Press), 2008.
- J. Taylor, A.R. Hanson, P.J. Clarke, J. Campos, A. Pons, W. Czepluch, T. Jaaskelainen, J. Hiltunen, J. Gaudemer, O. Soares, J.L.C. Costa, L. Liedquist: *Good Practice guide to surface colour measurement*. Publicación Europea SMT4-CT96-2140 EUR 19552EN (2000).

- P.M. Tenorio Cavalcante, M. Dondi, G., Guarini F.M., Barros A.B., da Luz: "Ceramic application of mica titania pearlescent pigments". *Dyes and Pigments*, 74, 1-8 (2007).
- S. Tominaga, N. Tanaka: "Spectral image acquisition, analysis, and rendering for art paintings". *J. Electron. Imaging*, 17, (2008, in press).
- C. Tonon, C. Rozé, T. Girasole, M. Dinguirard: "Four-flux model for a multilayer, plane absorbing and scattering medium: application to the optical degradation of white paint in a space environment". *Appl. Opt.*, 40, 22, 3718-3725 (2001).
- A.A. Tracton: *Coatings Technology Handbook*. Boca Raton: Taylor and Francis (CRC Press), 2006.
- A. Trujillo-Ortiz, R. Hernandez-Walls. (2002). HotellingT2: Hotelling T-Squared testing procedures for multivariate tests. A MATLAB file. URL <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/2844>
- M. Tsuchida, H. Akai, T. Uchiyama, M. Yamaguchi, H. Haneishi, N. Ohyama: "A method for rendering and editing multispectral computer graphics". *Proc. 3rd^h European Conference on Color in Graphics, Imaging and Vision - CGIV* (Leeds, 2006), 3, 474-477 (2006).
- D-Y. Tzeng, R.S. Berns: "A Review of Principal Component Analysis and its Applications to Color Technology". *Color Res. Appl.*, 30, 2, 84-96 (2005).
- F.D. Van der Meer, S.M. de Jong: *Imaging spectrometry. Basic principles and prospective applications*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- W.E. Vargas: "Generalized four-flux radiative transfer model". *Appl. Opt.*, 37, 13, 2615-2623 (1998).
- W.E. Vargas: "Diffuse radiation intensity propagating through a particulate slab". *J. Opt. Soc. Am. A*, 16, 6, 1362-1372 (1999).
- W.E. Vargas: "Two-flux radiative transfer model under nonisotropic propagating diffuse radiation". *Appl. Opt.*, 38, 7, 1077-1085 (1999).
- W.E. Vargas: "Inversion methods from Kubelka-Munk analysis". *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 4, 452-456 (2002).
- W.E. Vargas: "Optical properties of pigmented coatings taking into account particle interactions". *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, 78, 187-195 (2005).
- W.E. Vargas, G.A. Niklasson: "Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory". *Appl. Opt.*, 36, 22, 5590-5596 (1997).
- W.E. Vargas, G.A. Niklasson: "Generalized method for evaluating scattering parameters used in radiative transfer models". *J. Opt. Soc. Am. A*, 14, 9, 2243-2252 (1997).
- W.E. Vargas, G.A. Niklasson: "Intensity of diffuse radiation in particulate media". *J. Opt. Soc. Am. A*, 14, 9, 2253-2262 (1997).
- W.E. Vargas, G.A. Niklasson: "Forward average path-length parameter in four-flux radiative transfer models". *Appl. Opt.*, 36, 16, 3735-3738 (1997).

- W.E. Vargas, G.A. Niklasson: "Reflectance of pigmented polymer coatings: comparisons between measurements and radiative transfer calculations". *Appl. Opt.*, 40, 1, 85-94 (1997).
- W.H. Venable: "Accurate tristimulus values from spectral data". *Color Res. Appl.*, 14, 5, 260-267 (1988).
- H.G. Völz: *Industrial Color Testing: fundamentals and techniques*, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- K.J. Voss, A. Chapin, M. Monti, H. Zhang: "Instrument to measure the bidirectional reflectance distribution function of surfaces". *Appl. Opt.*, 39, 33, 6197-6206 (2000).
- H. Waldman: *Computer color graphics: understanding today's visual communications*. Pittsburgh: GATF Press, 2000.
- P. Wissling: *Metallic Effect Pigments*. Norwich: William Andrew Publishers, 2006G. .
- D.R. Wyble, D.C. Rich: "Evaluation of methods for verifying the performance of color-measuring instruments. Part I: repeatability". *Color Res. Appl.*, 32, 3, 166-175 (2007).
- D.R. Wyble, D.C. Rich: "Evaluation of methods for verifying the performance of color-measuring instruments. Part II: inter-instrument reproducibility". *Color Res. Appl.*, 32, 3, 176-194 (2007).
- R. Xu: *Particle characterization: light scattering methods*. New York: Kluwer Academic Publ., 2002.
- Y-L. Xu: "Scattering Mueller matrix of an ensemble of variously shaped small particles". *J. Opt. Soc. Am. A*, 20, 11, 2093-2105 (2003).
- L. Yang, R.D. Hersch: "Kubelka-Munk Model for Imperfectly Diffuse Light Distribution in Paper". *J. Imaging Sci. Technol.*, 52, 3 (2008, in press).
- L. Yang, B. Kruse: "Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application". *J. Opt. Soc. Am. A*, 21, 10, 1933-1941 (2004).
- L. Yang, B. Kruse, S.J. Miklavcic: "Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media". *J. Opt. Soc. Am. A*, 21, 10, 1942-1952 (2004).
- L. Yang, S.J. Miklavcic: "Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media". *J. Opt. Soc. Am. A*, 22, 9, 1866-1873 (2005).
- L. Yang, S.J. Miklavcic: "Theory of light propagation incorporating scattering and absorption in turbid media". *Opt. Lett.*, 30, 7, 792-794 (2005).
- L. Yang, S.J. Miklavcic, B. Kruse: "Qualifying the arguments used in the derivation of revised Kubelka-Munk theory: reply". *J. Opt. Soc. Am. A*, 24, 2, 557-560 (2007).
- Z. Yoshioka, S. Kinoshita: "Single-scale spectroscopy of structurally colored butterflies: measurements of quantified reflectance and transmittance". *J. Opt. Soc. Am. A*, 23, 1, 134-141 (2006).

ANEXOS

Tabla A1: Muestras especiales analizadas y su correspondiente número asignado.

nº	Muestra	nº	Muestra	nº	Muestra
1	Alubright3100	32	M1393U	63	M6500Q
2	Alubright3400	33	M3103C	64	M6529R
3	DynacoloBB639ZB15C-A	34	M3164A	65	M6585
4	DynacoloBB639ZB15C-B	35	M3284A	66	M8004S
5	DynacolorBG839ZB15A-A	36	M3287A	67	M8007C
6	DynacolorBG839ZB15A-B	37	M3386K	68	M8024U
7	DynacolorBY-B239ZB15AA-A	38	M3466A	69	M8164K
8	DynacolorBY-B239ZB15AA-B	39	M4314S	70	M8213H
9	DynacolorGB639ZG7A-A	40	M5003U	71	M8363Q
10	DynacolorGB639ZG7A-B	41	M5021G	72	M8374M
11	DynacolorGY239ZG7A-A	42	M5033T	73	MearlinFGreenA8303V
12	DynacolorGY239ZG7A-B	43	M5039R	74	MearlinFGreenB8303V
13	FiremistBIGoldG2303-A	44	M5158K	75	MearlinMBlueA6303M
14	FiremistBIGoldG2303-B	45	M515R	76	MearlinMBlueB6303M
15	FiremistBlueG6303L-A	46	M5163H	77	MearlinSGoldA2303Z
16	FiremistBlueG6303L-B	47	M5179J	78	MearlinSGoldB2303Z
17	FiremistRedG4303L-A	48	M5213L	79	MearlinSGreenA8303Z
18	FiremistRedG4303L-B	49	M5320U	80	MearlinSGreenB8303Z
19	FiremistVioletG5303L-A	50	M6004M	81	MearlinSOrangeA3303Z
20	FiremistVioletG5303L-B	51	M6010L	82	MearlinSOrangeB3303Z
21	FiremistWPearlG1303L-A	52	M6010W	83	MearlinSRedA4303Z
22	FiremistWPearlG1303L-B	53	M6027J	84	MearlinSRedB4303Z
23	LuminaGoldA23030D	54	M6035D	85	MearlinSVioletA5303Z
24	LuminaGoldB23030D	55	M6215L	86	MearlinSVioletB5303Z
25	LuminaRedA4303D	56	M6344Q	87	PremiorLiningBrown
26	LuminaRedB4303D	57	M6359Q	88	PremiorLiningCarat
27	LuminaRedBlueA6303D	58	M6368K	89	PremiorLiningCopper
28	LuminaRedBlueB6303D	59	M6420U	90	PremiorStdHCSRICH
29	LuminaTurquoiseAT303D	60	M6447L	91	PremiorTextilePale
30	LuminaTurquoiseBT303D	61	M6467E		
31	M1034S	62	M6485Q		

Tabla A2: Letra asignada a cada una de las muestras cerámicas NPL.

Letra	NPL	Letra	NPL
A	Glossy Black GA98	H	Matt Black GA98
B	Glossy Bright Yellow GA98	I	Matt Bright Yellow GA98
C	Glossy Deep Blue GA98	J	Matt Deep Blue GA98
D	Glossy Green GA98	K	Matt Green GA98
E	Glossy MidGrey GA98	L	Matt Mid Grey GA98
F	Glossy PaleGrey GA98	M	Matt Pale Grey GA98
G	Glossy Red GA98	N	Matt Red GA98

Tabla A3: Muestras NPL y sus correspondientes coordenadas estándar de color CIELAB para geometría 45/90, observador patrón CIE-1964 XYZ e iluminante D65.

Muestras NPL	Estándar		
45°/90°	L*	a*	b*
Glossy Black	3,68	-0,86	-0,21
Glossy Bright Yellow	81,79	2,33	89,26
Glossy Deep Blue	10,75	19,56	-32,11

Glossy Green	52,10	-32,58	17,99
Glossy Mid Grey	57,00	-0,12	0,64
Glossy Pale Grey	82,58	-0,28	0,48
Glossy Red	33,53	52,04	39,20
Matt Black	28,63	-0,56	-2,09
Matt Bright Yellow	83,31	2,12	72,11
Matt Deep Blue	30,62	7,00	-17,81
Matt Green	58,35	-25,96	13,06
Matt Mid Grey	61,63	-0,29	0,18
Matt Pale Grey	84,40	-0,40	0,42
Matt Red	47,15	33,37	13,99

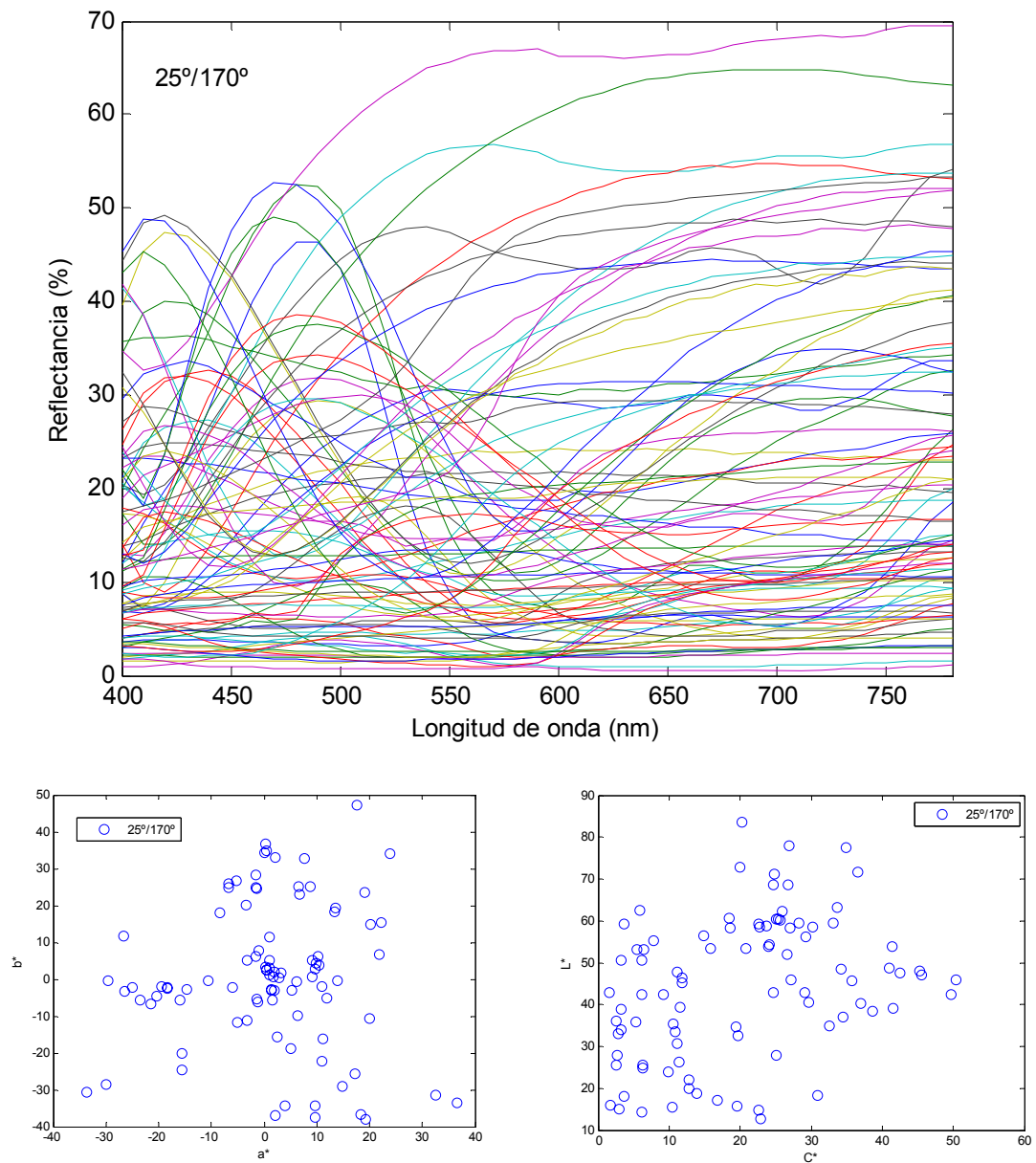


Figura A1: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 25/170 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

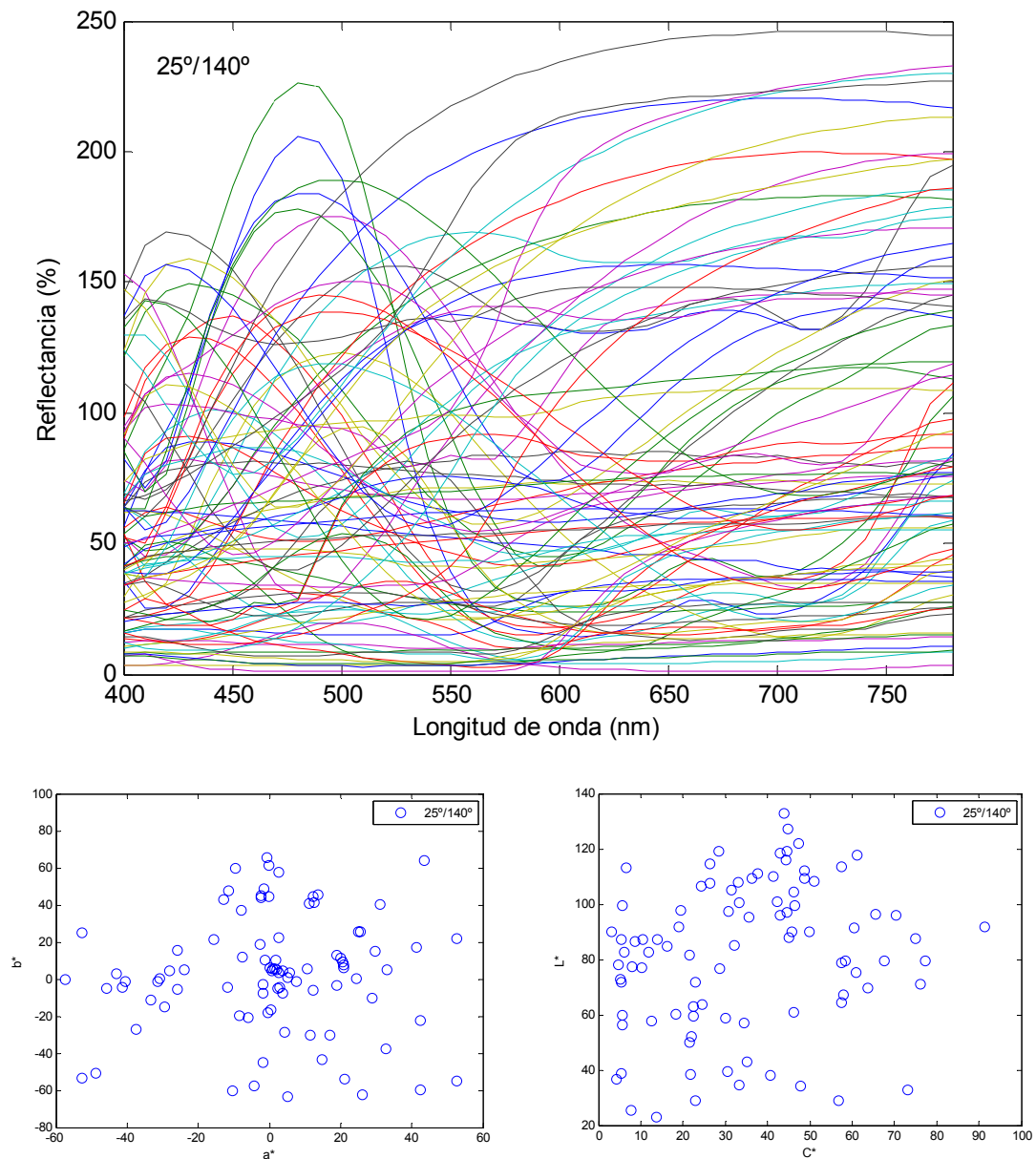


Figura A2: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 25/140 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

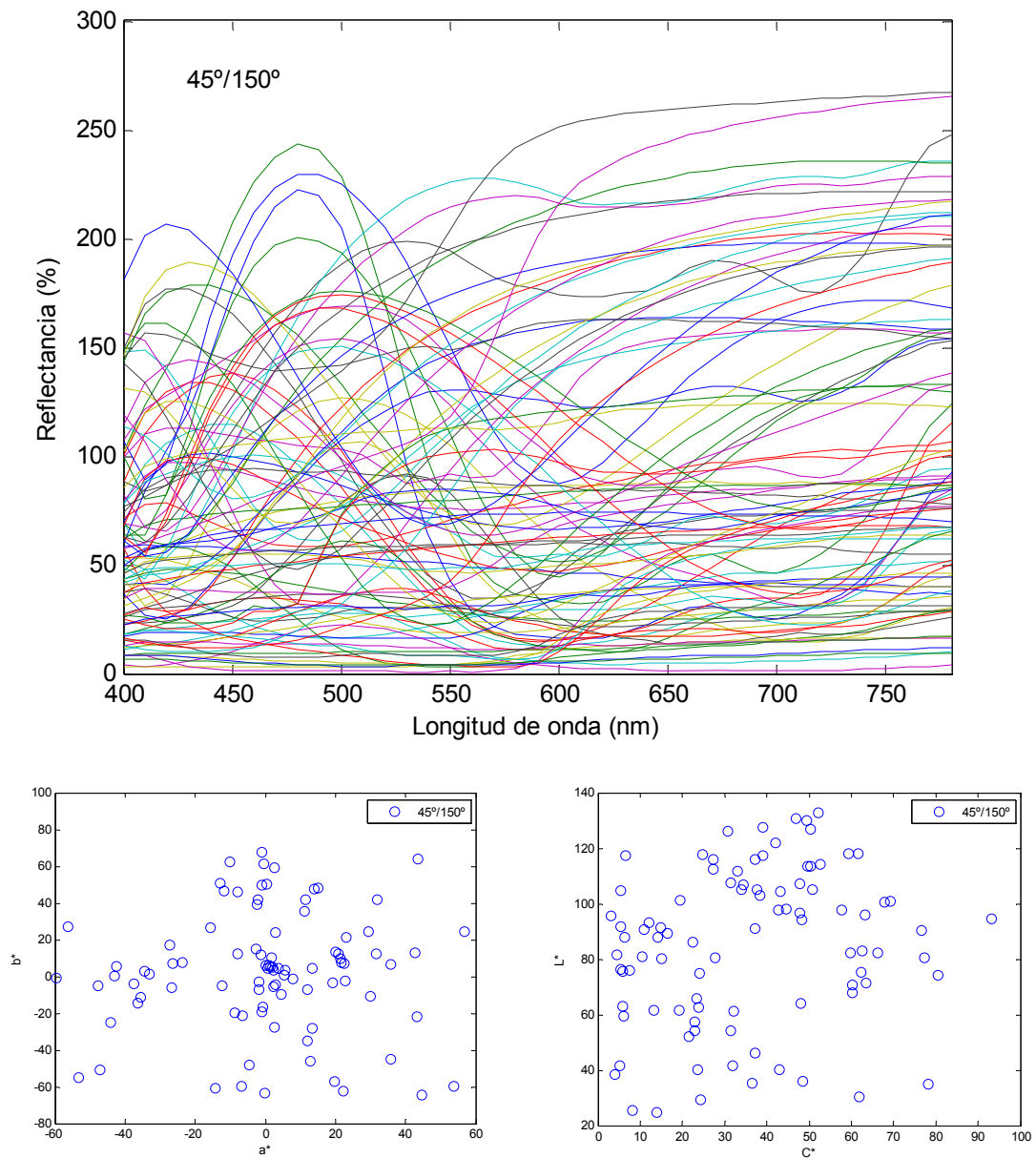


Figura A3: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/150 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

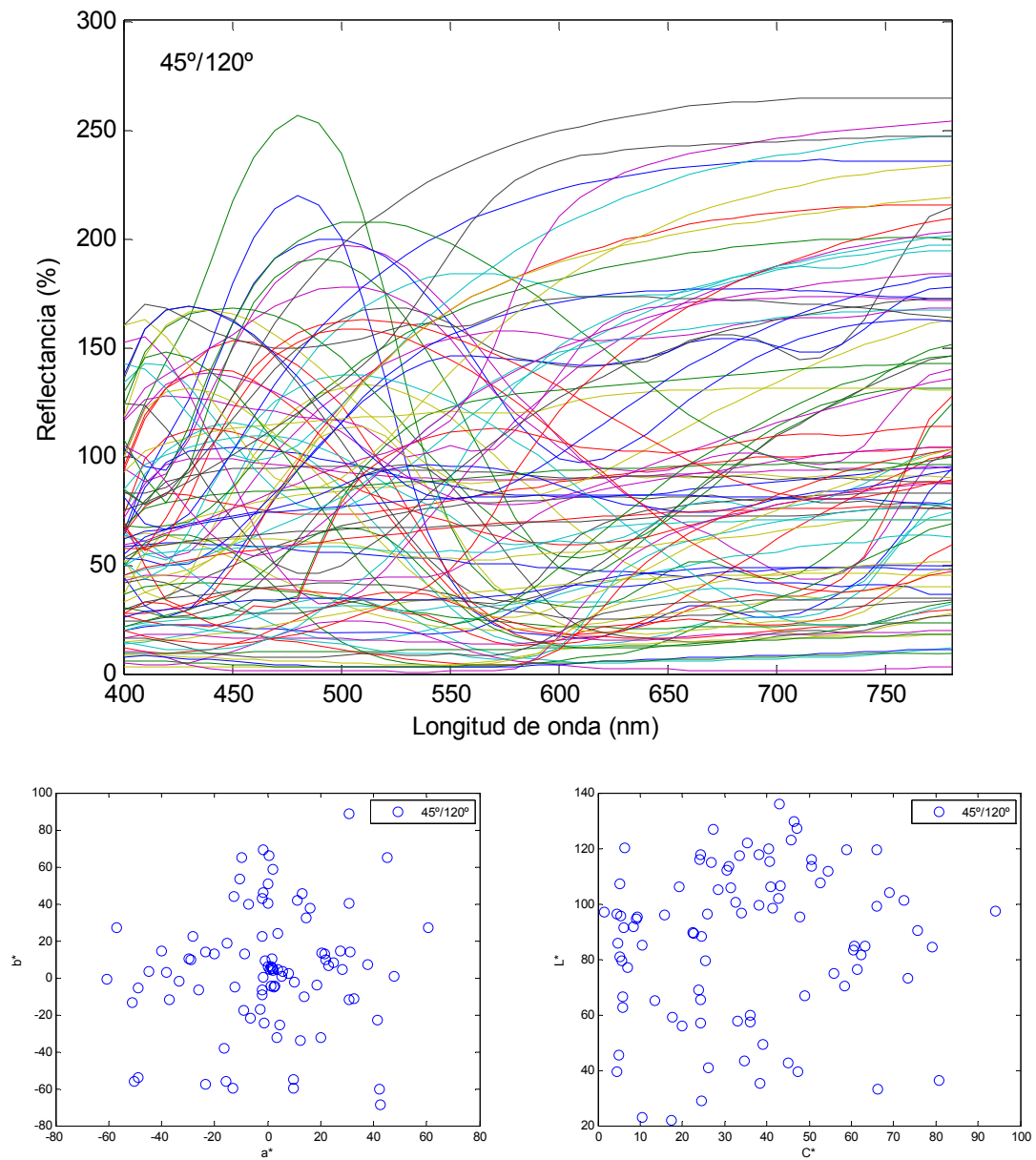


Figura A4: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/120 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

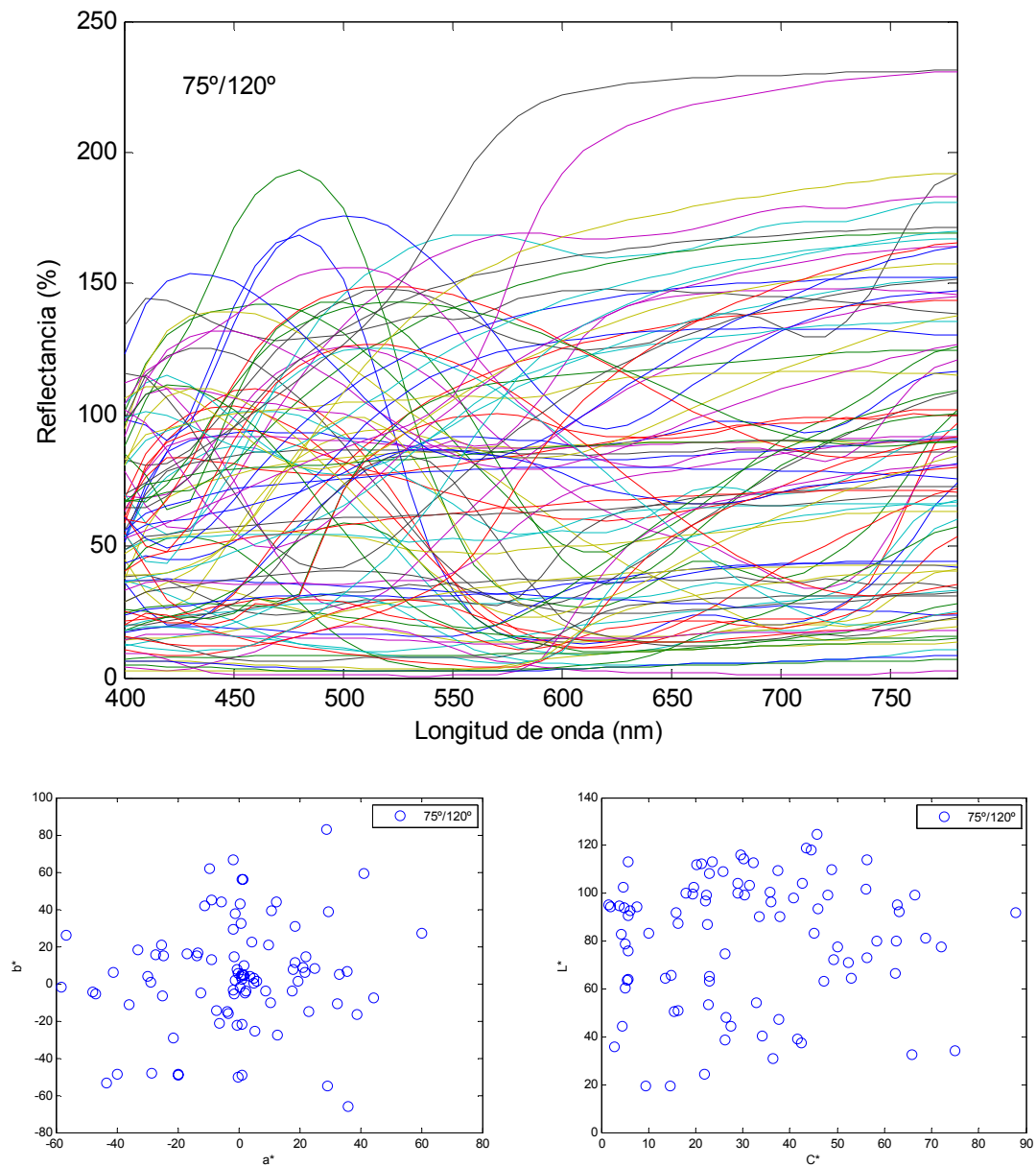


Figura A5: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 75/120 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

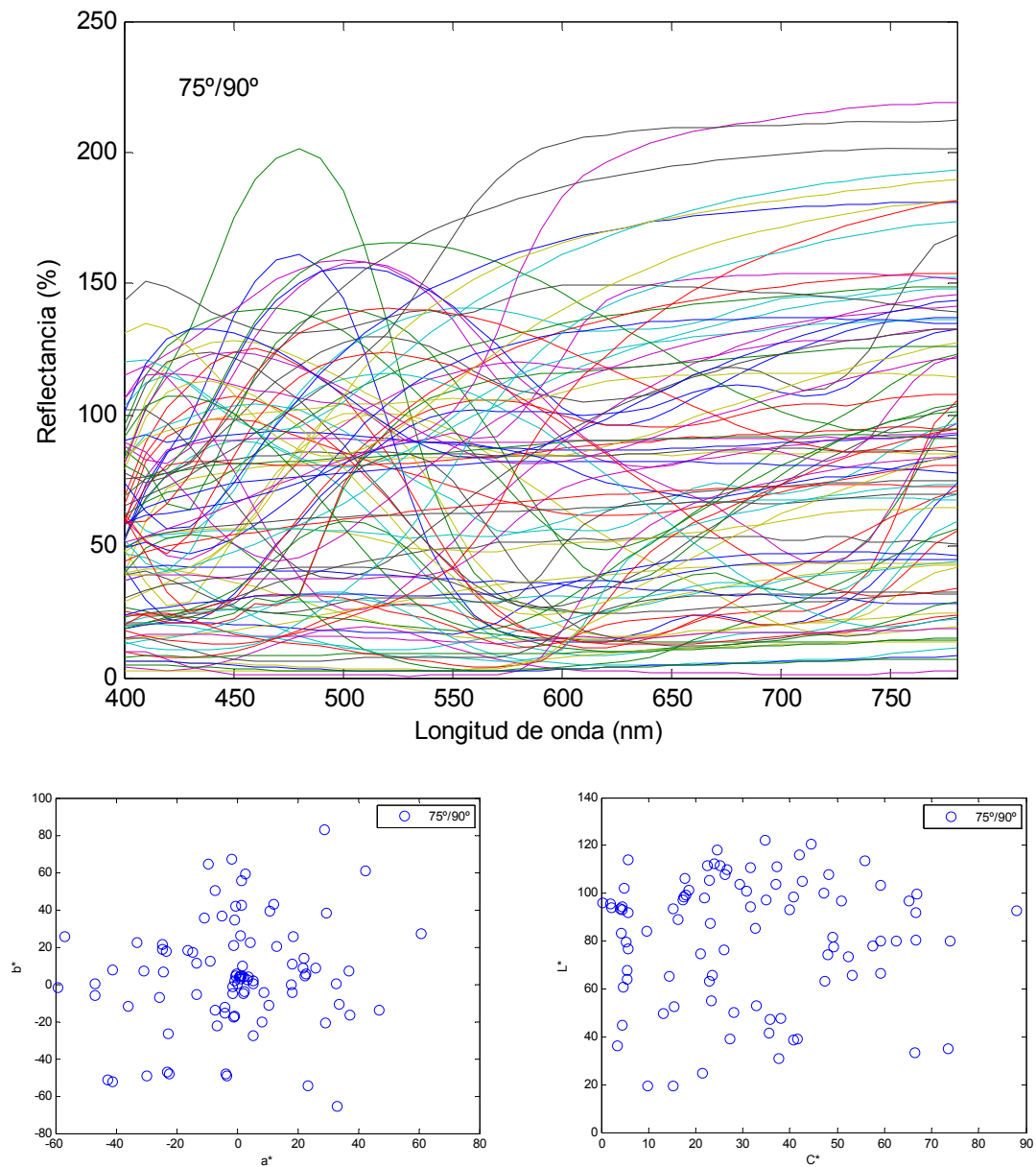


Figura A6: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 75/90 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

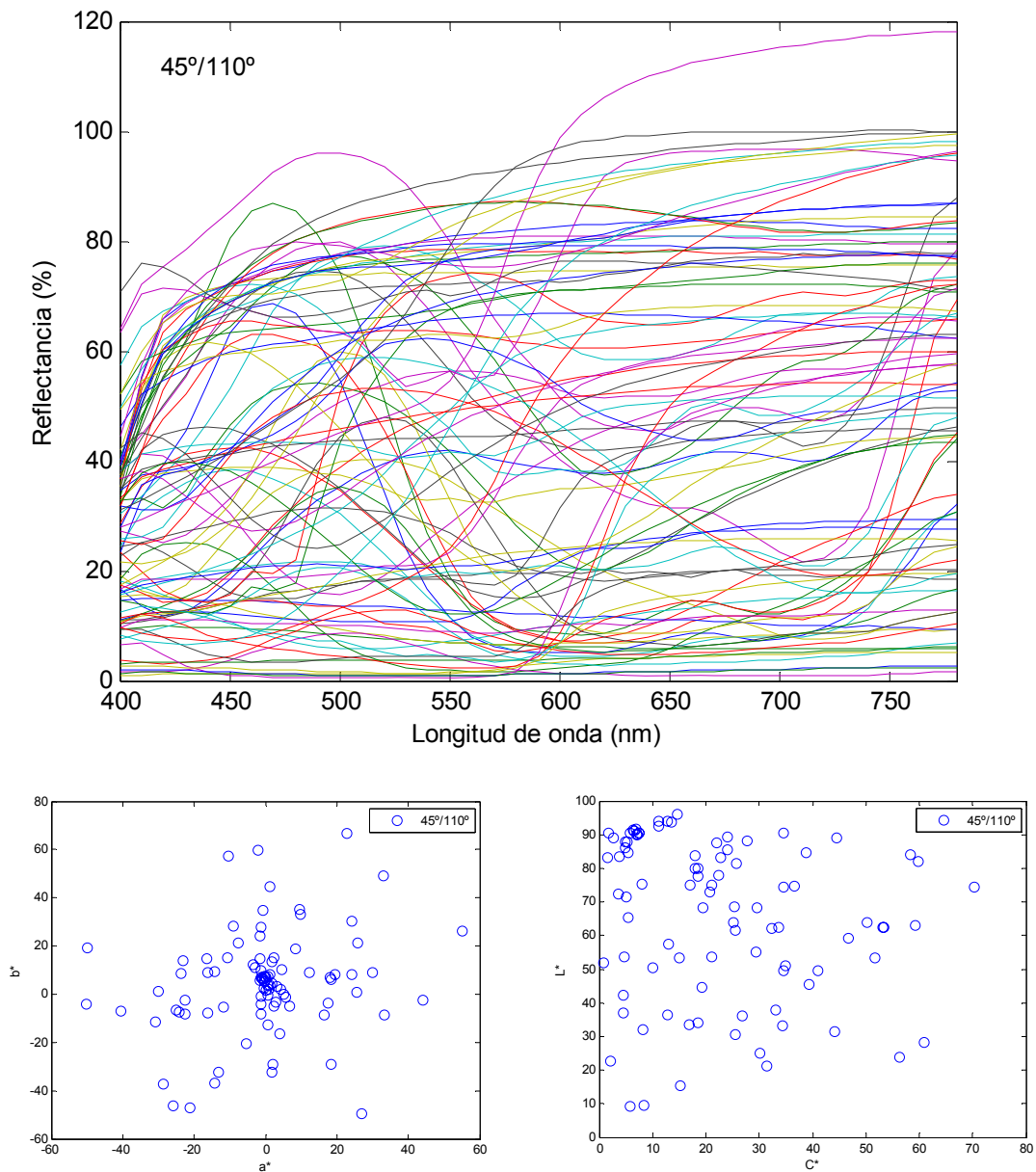


Figura A7: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/110 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

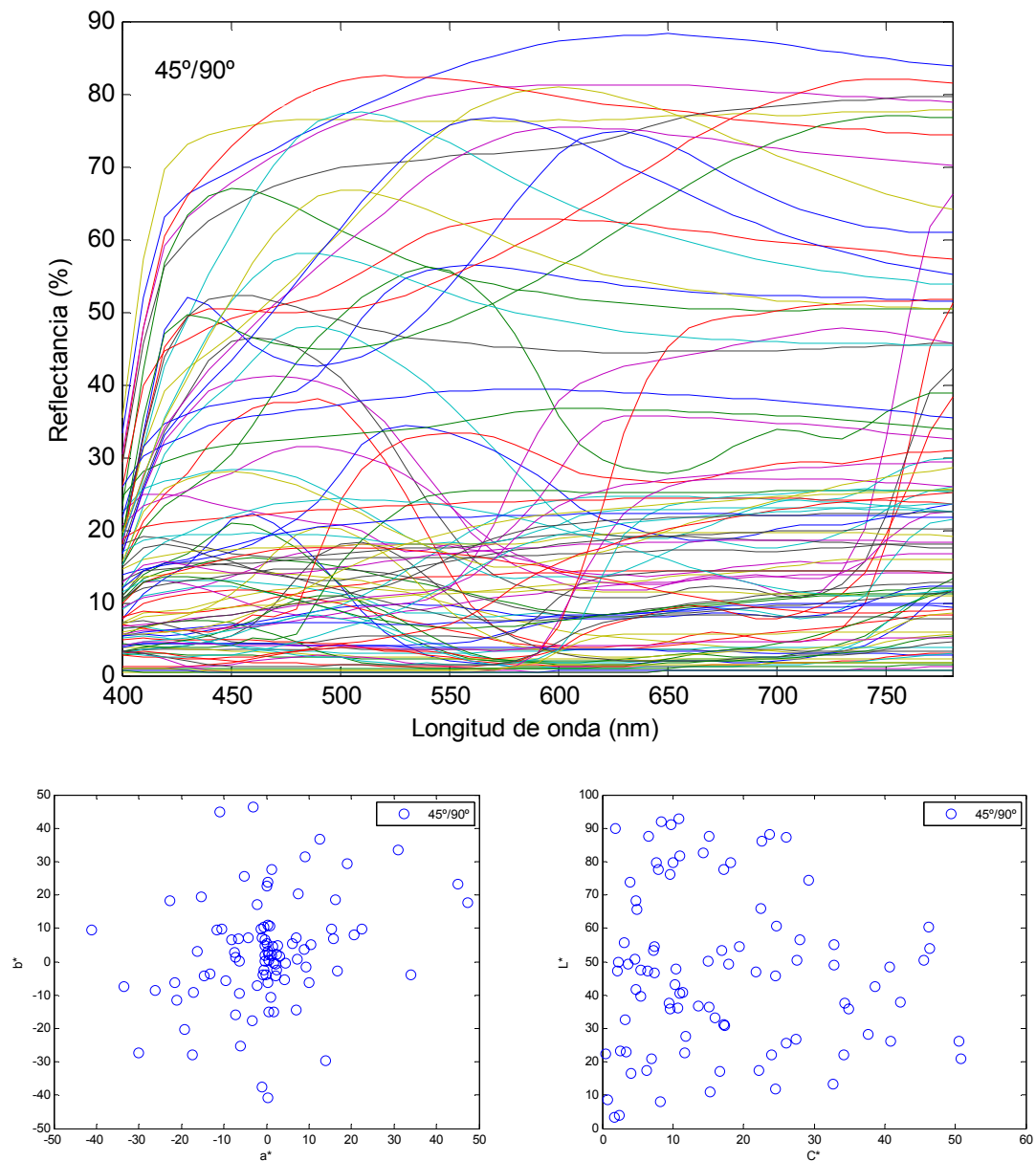


Figura A8: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/90 medidos con el espectrofómetro multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

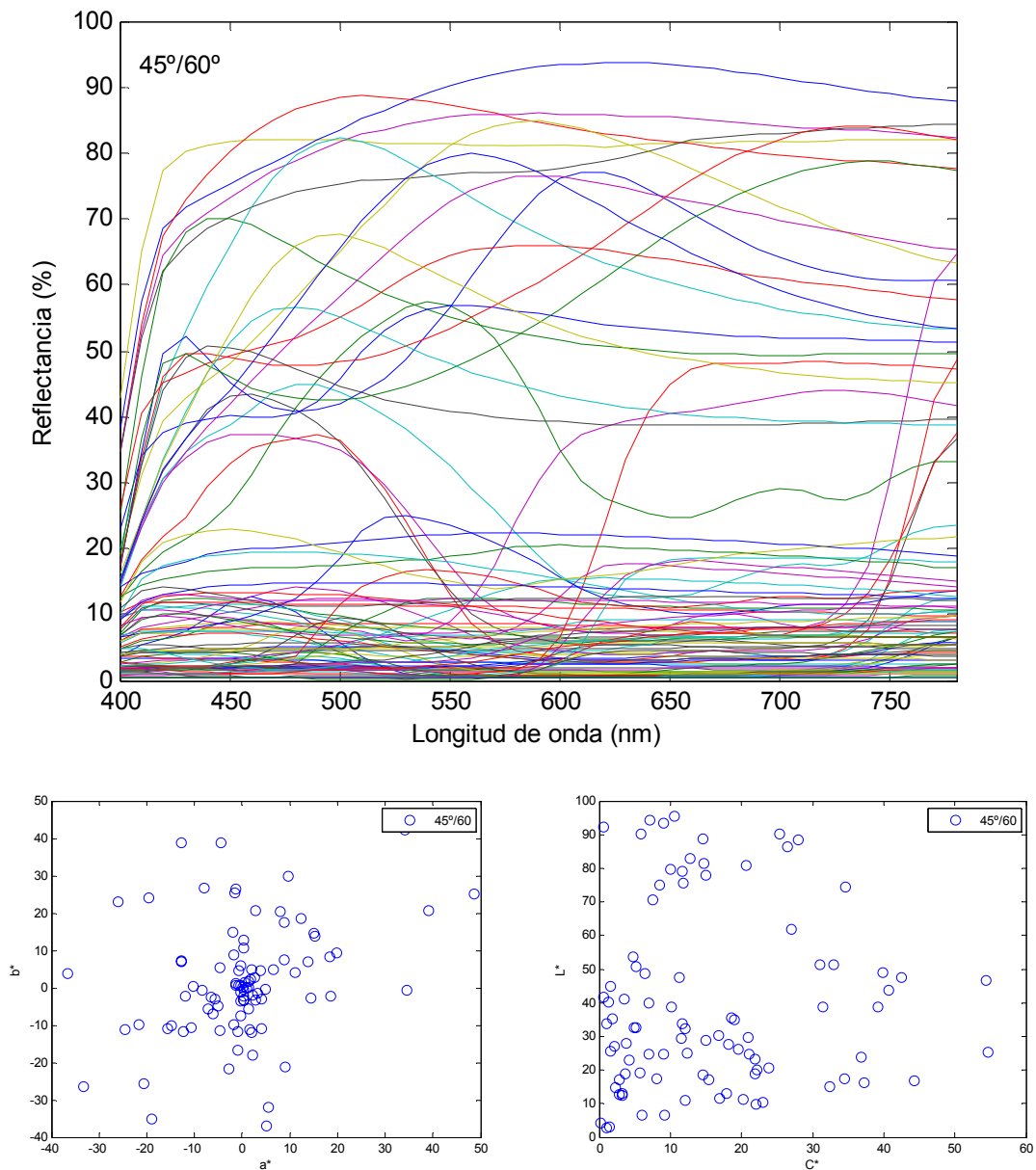


Figura A9: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/60 medidos con el espectrofómeto multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

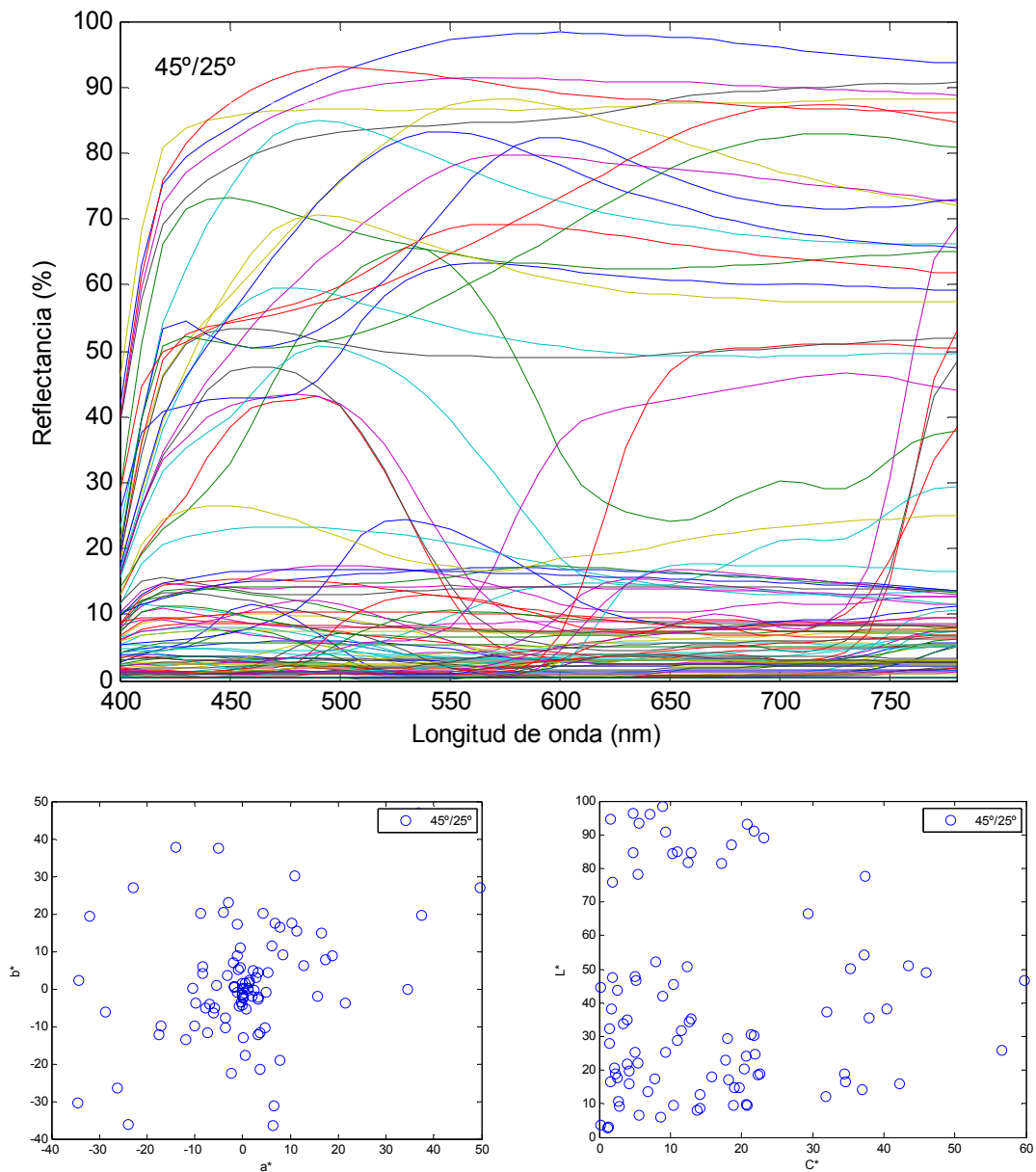
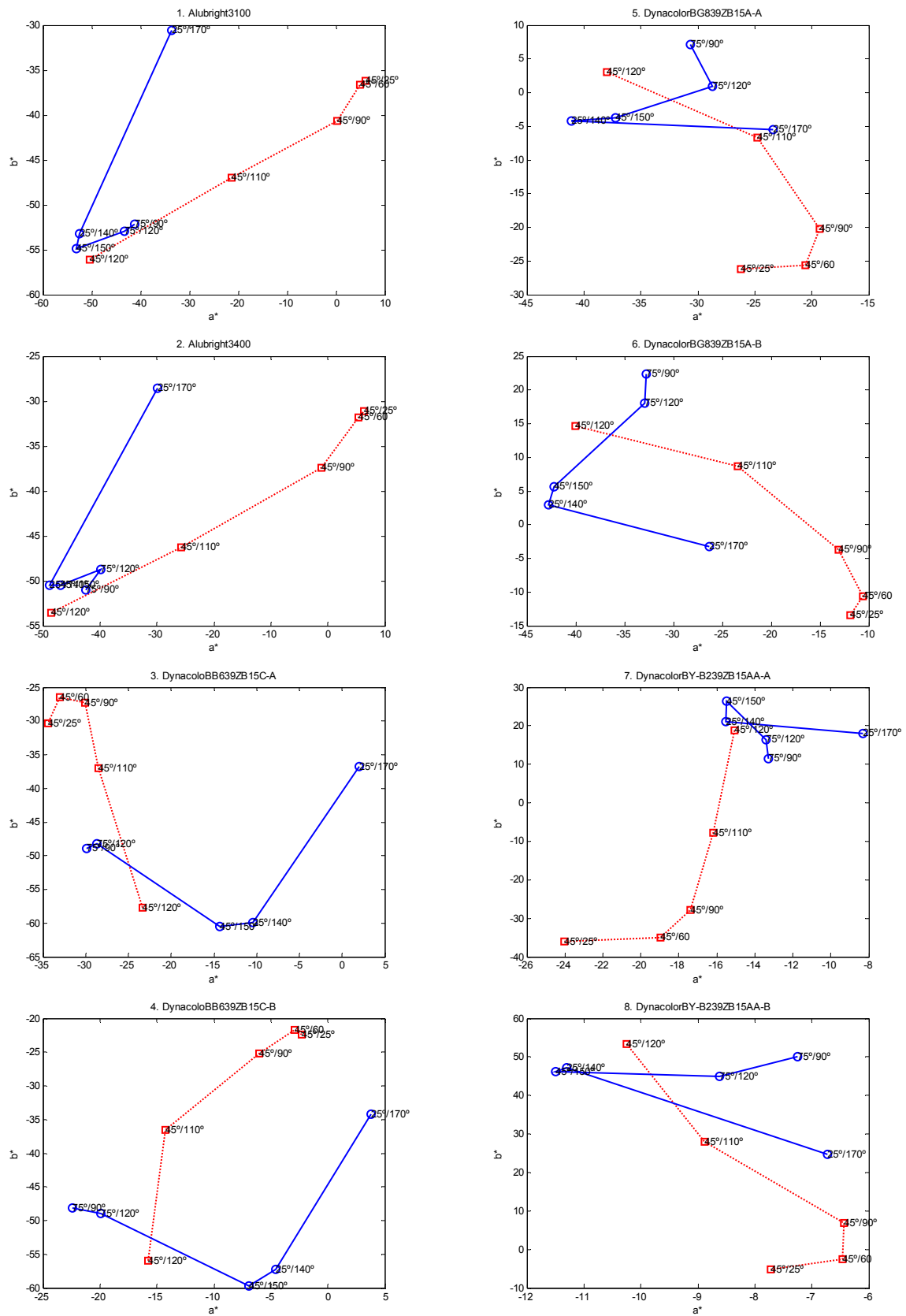
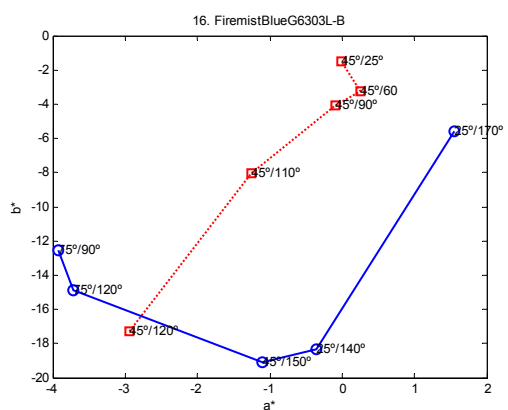
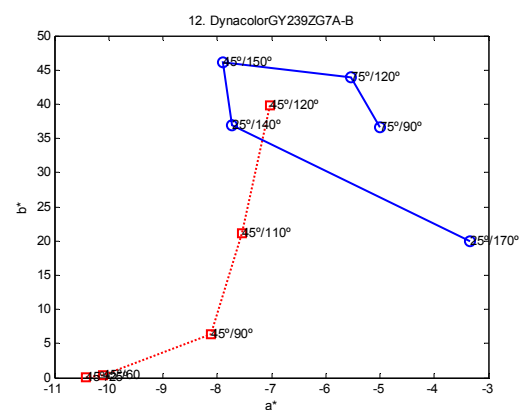
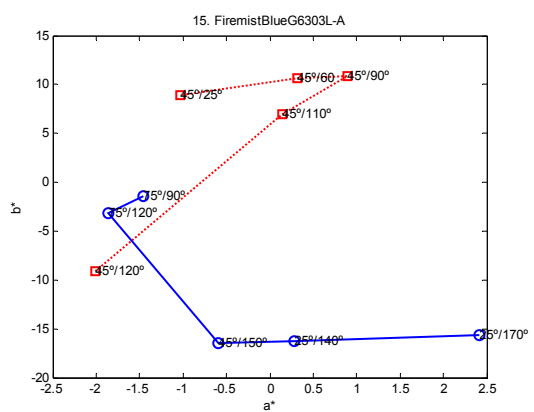
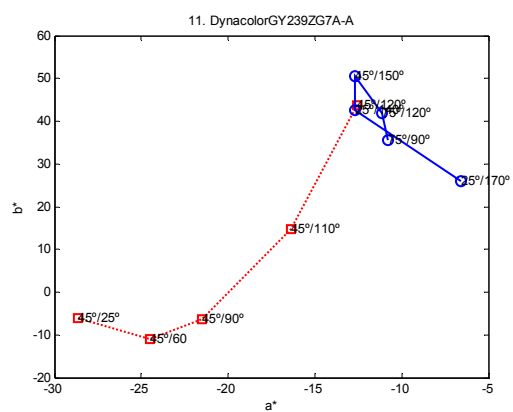
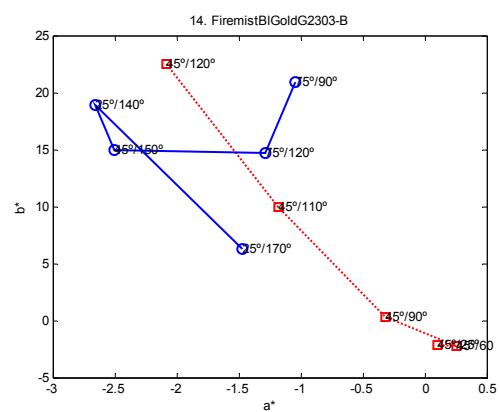
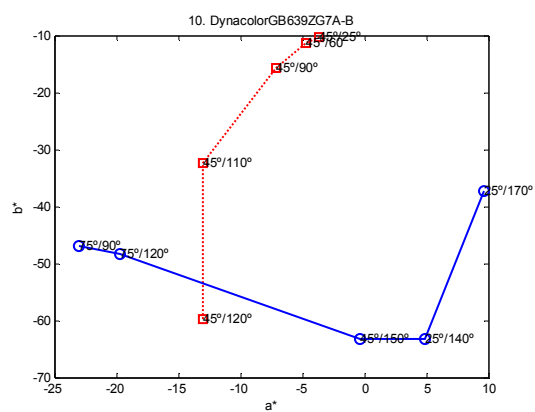
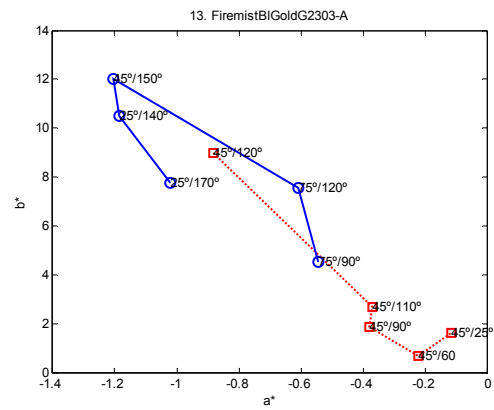
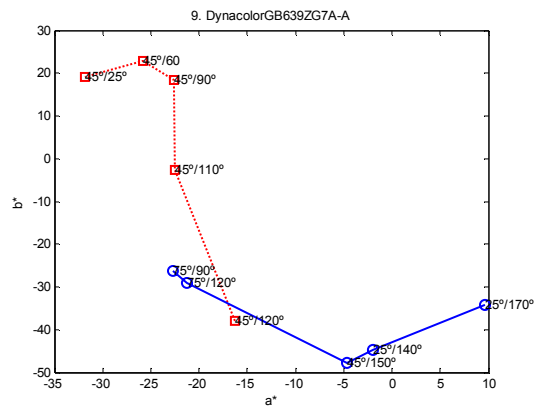
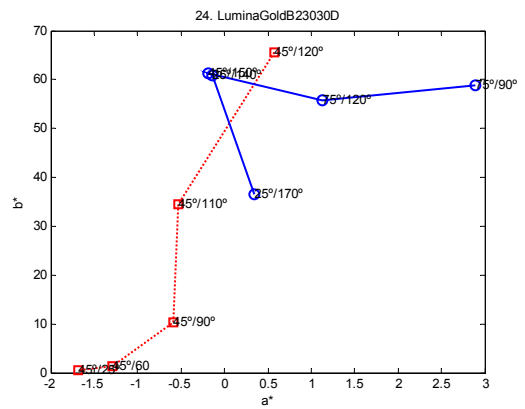
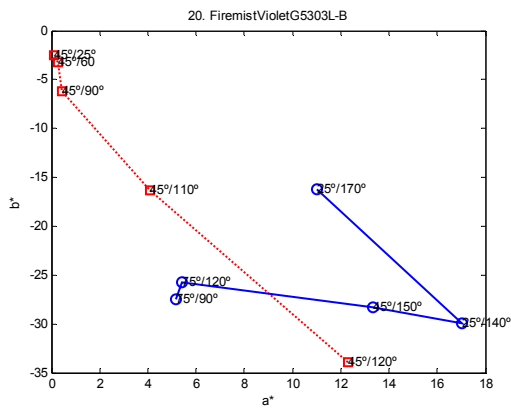
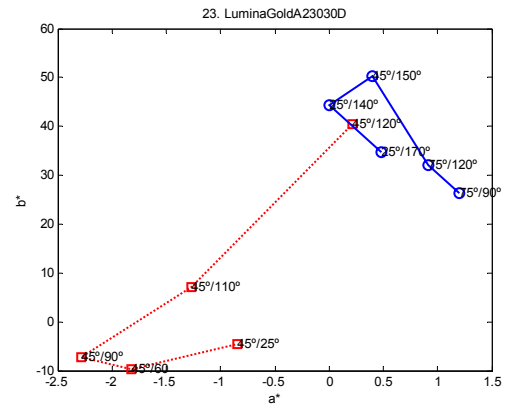
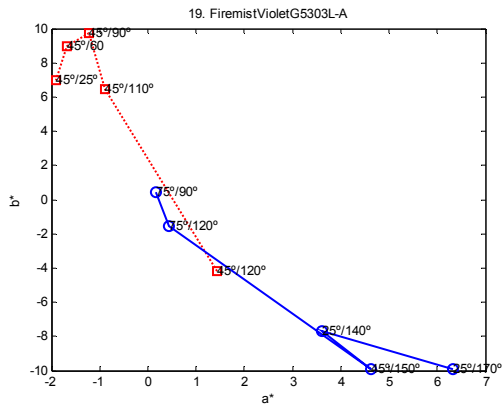
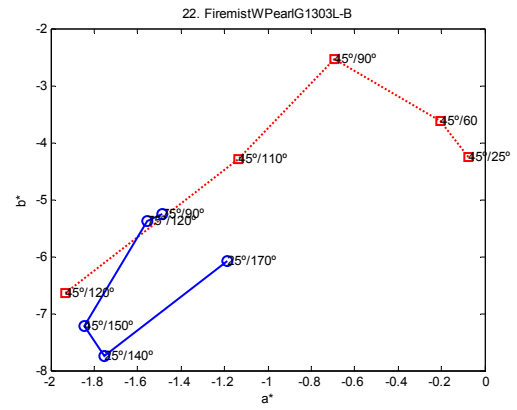
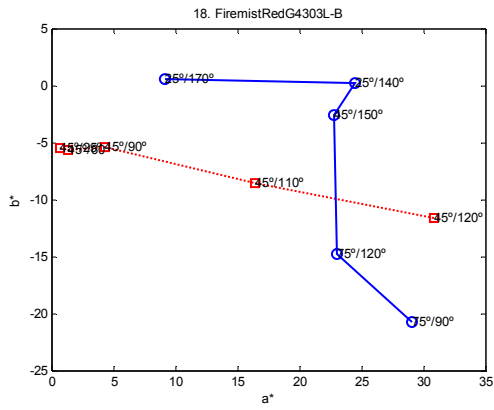
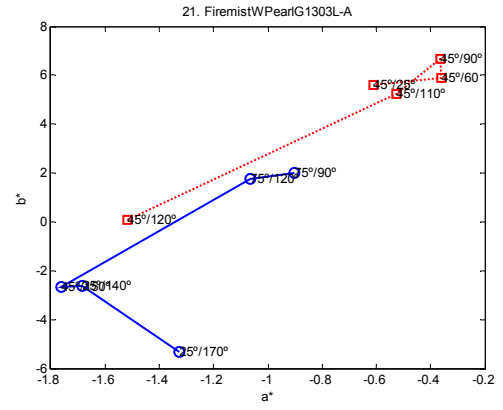
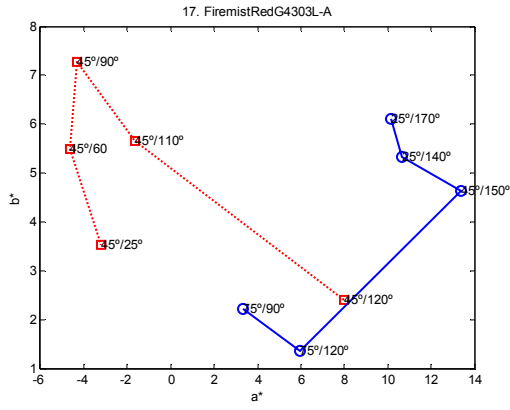


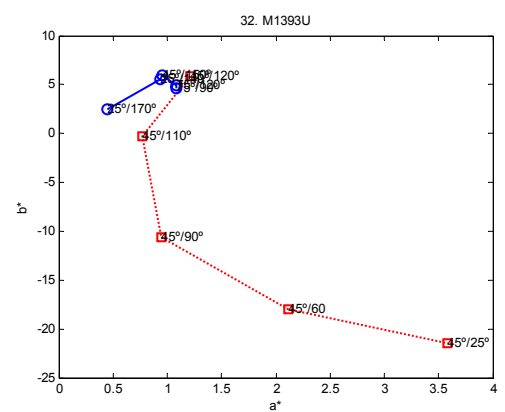
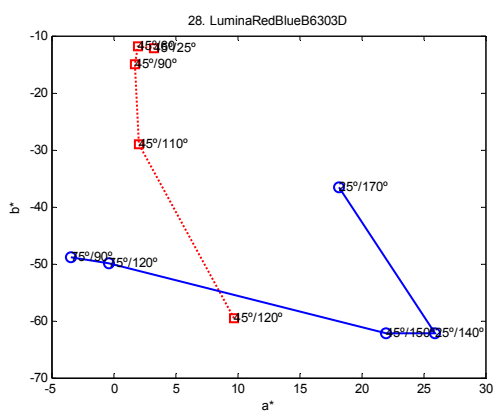
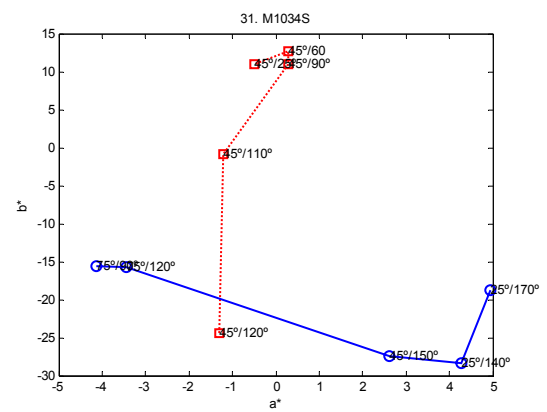
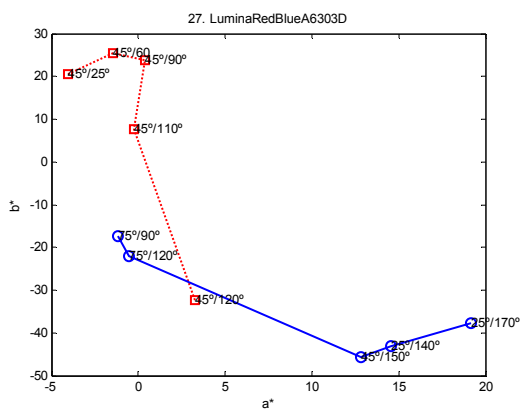
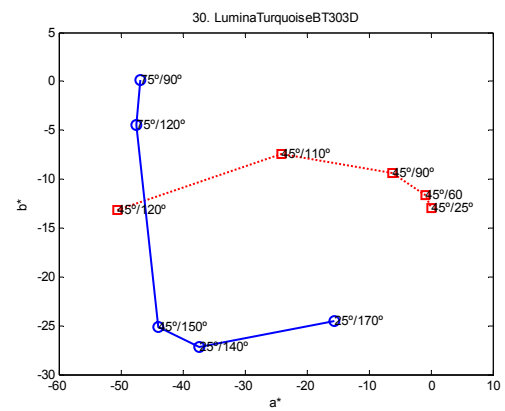
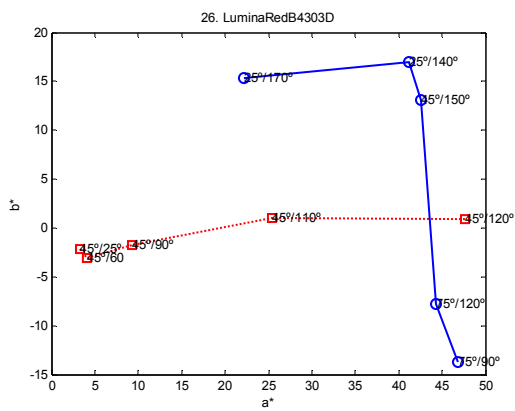
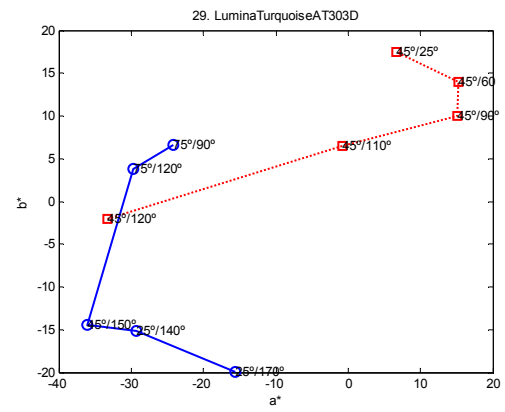
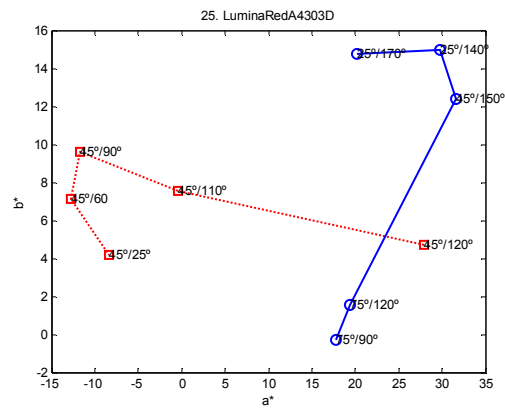
Figura A10: Factores de reflectancia espectral (arriba) de 91 muestra metalizadas y perladas para la geometría 45/25 medidos con el espectrofómeto multi-ángulo Datacolor FX10. Sus datos colorimétricos en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE1964 se presentan abajo.

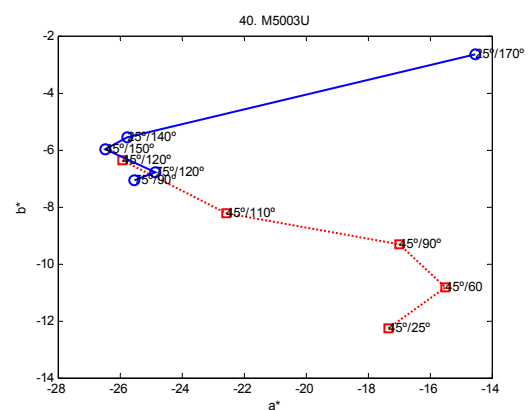
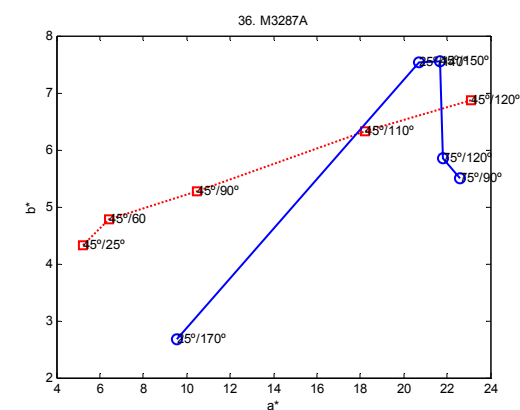
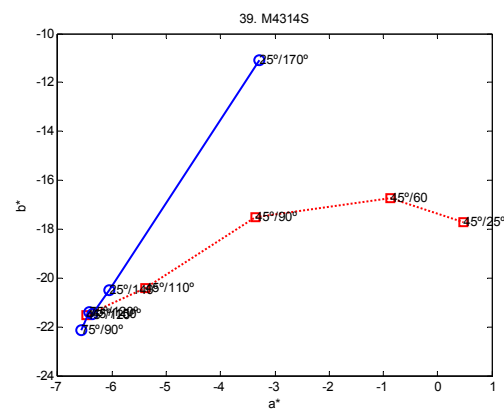
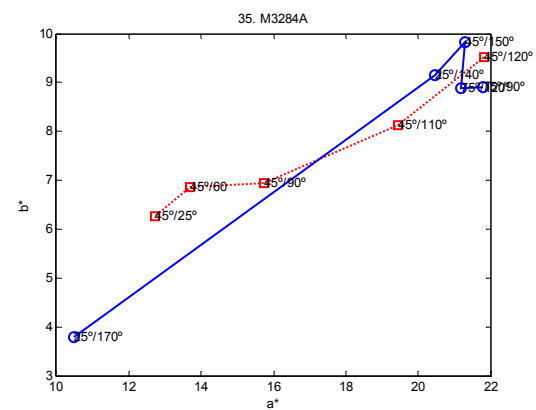
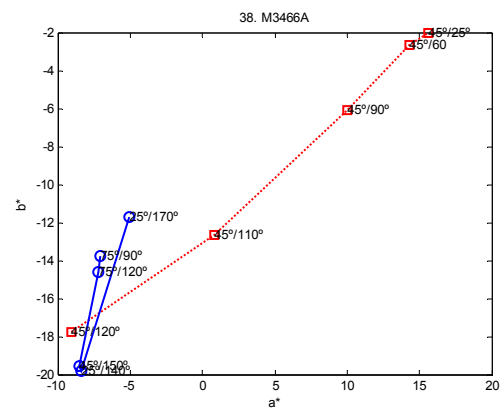
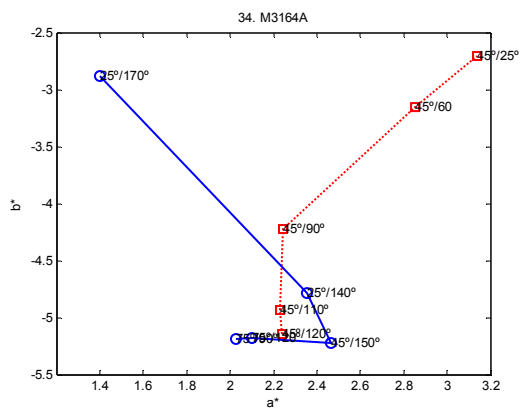
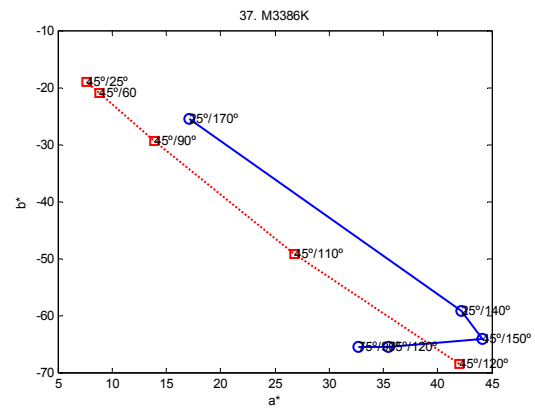
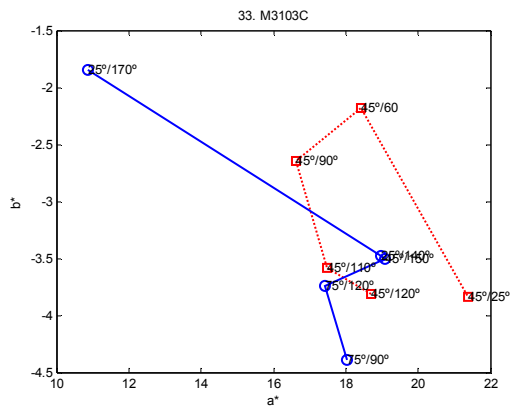
Figura A11-101: Muestras especiales representadas en el espacio CIELAB con las 10 geometrías (5 metálicas en rojo y 5 de interferencia en azul).

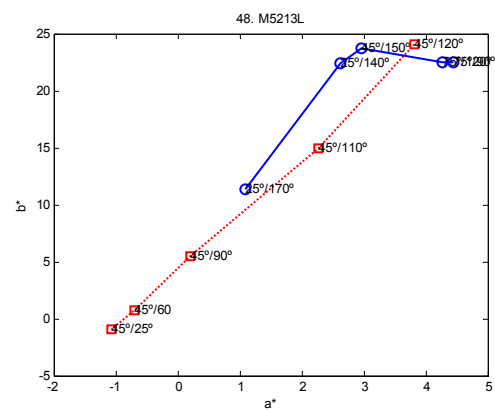
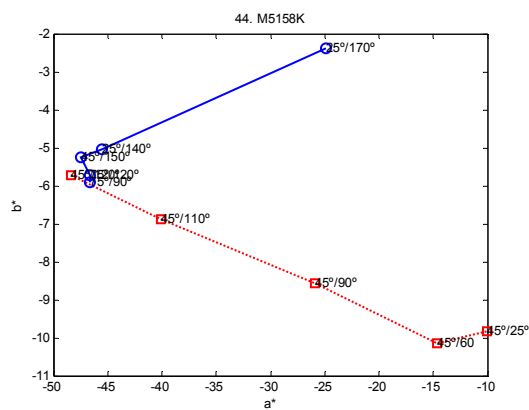
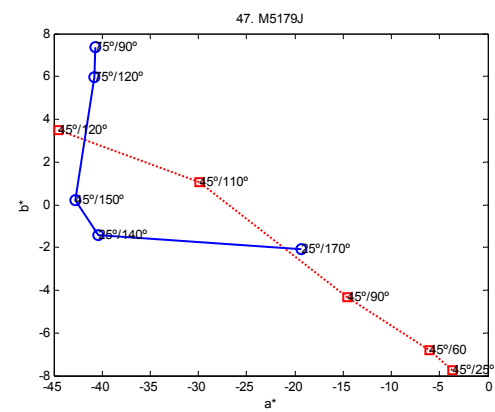
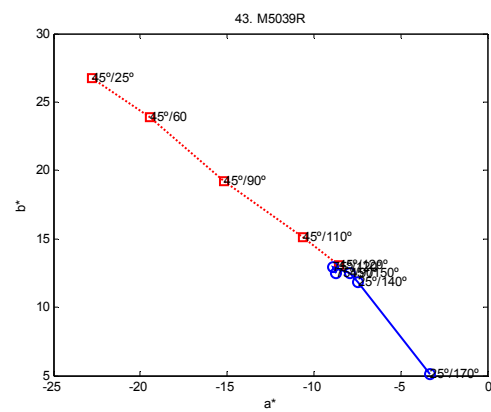
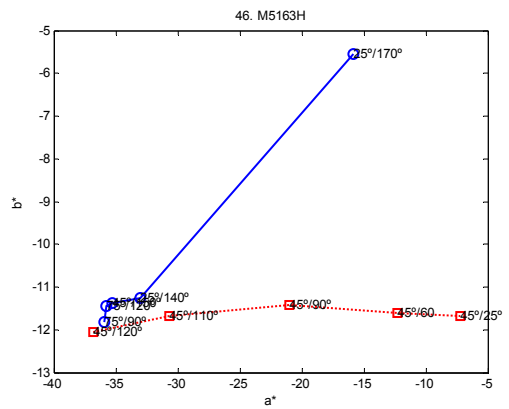
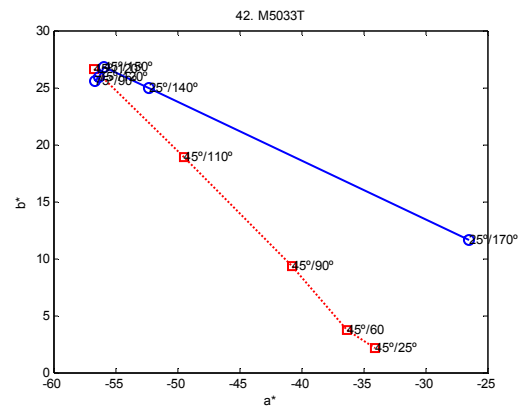
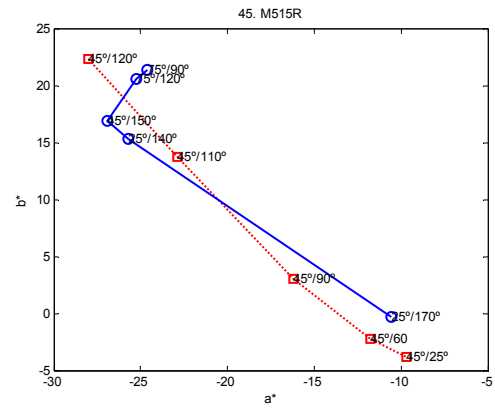
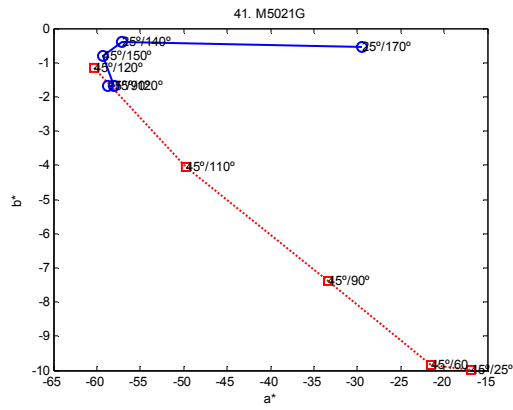


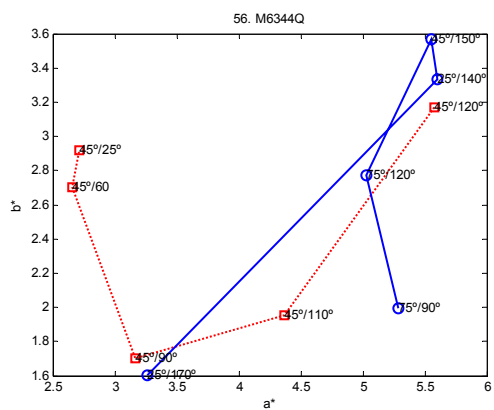
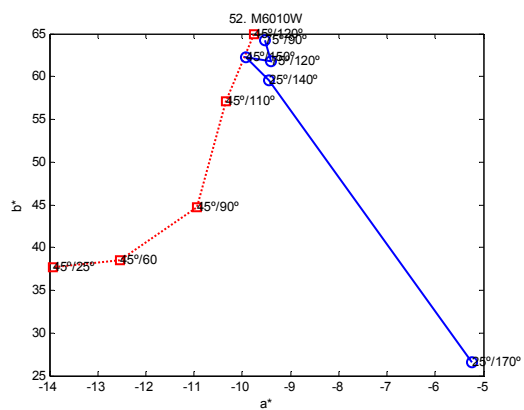
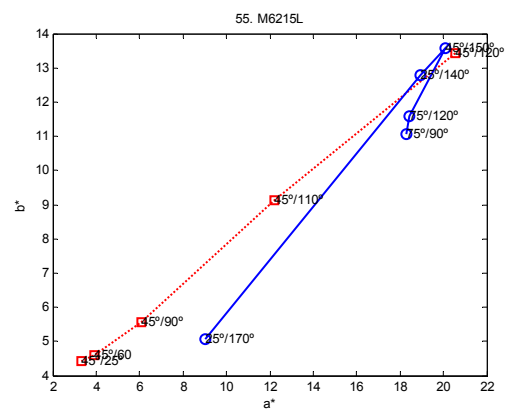
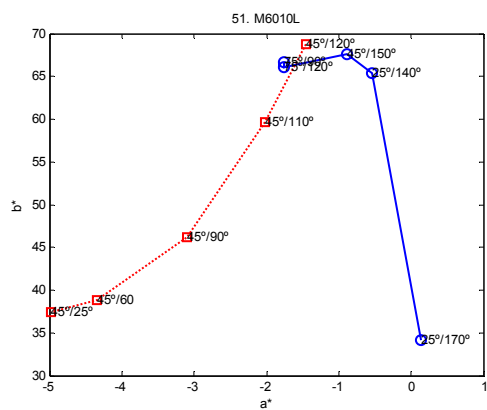
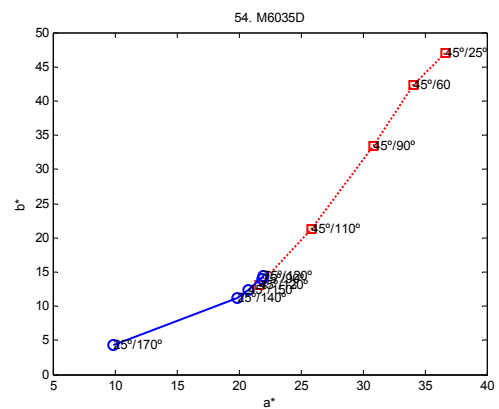
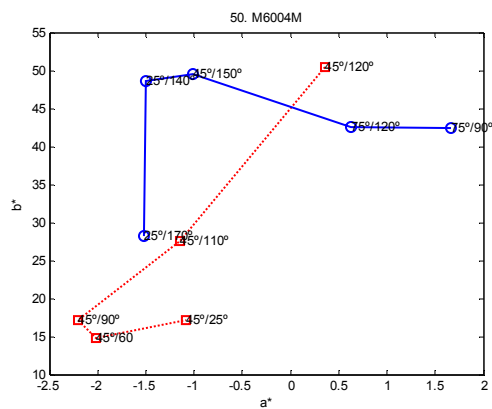
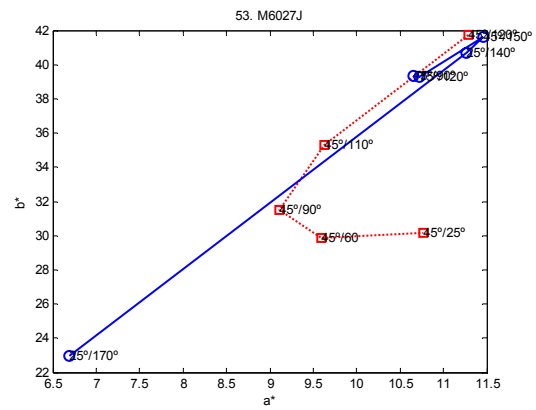
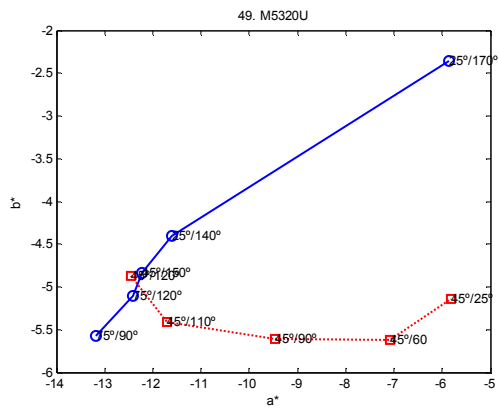


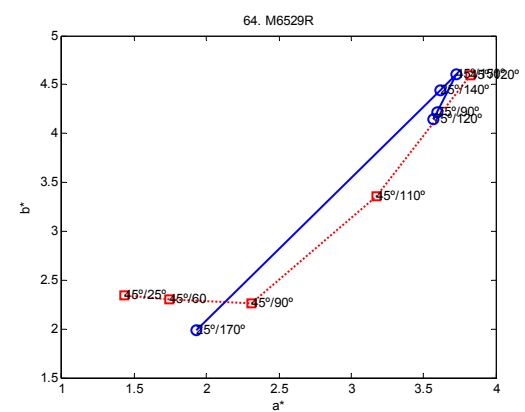
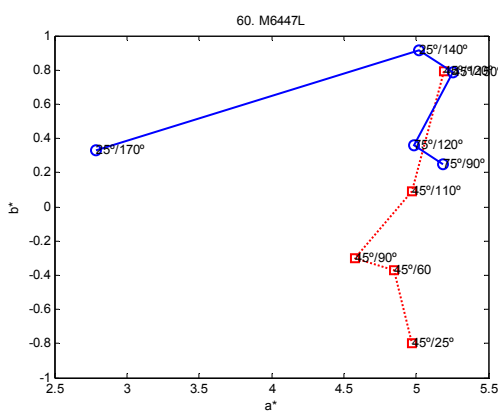
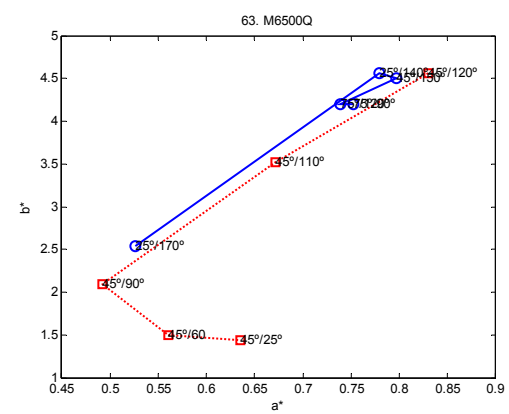
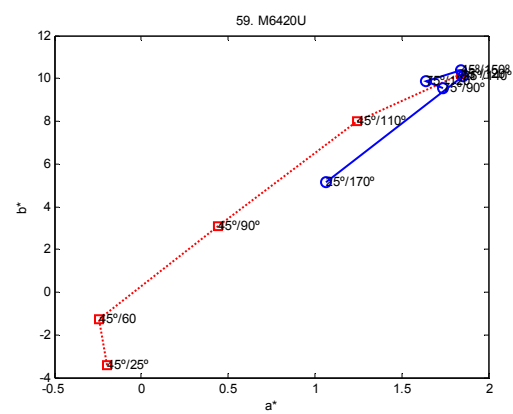
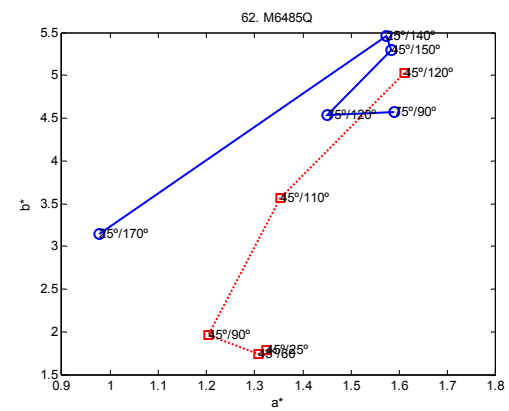
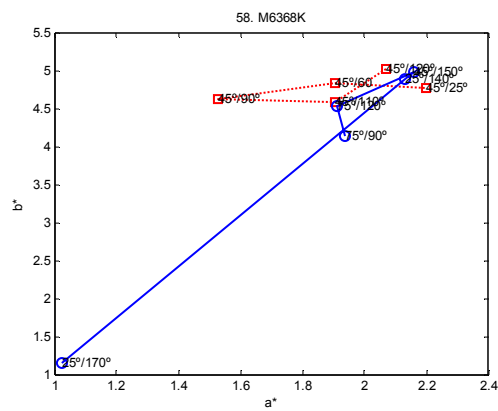
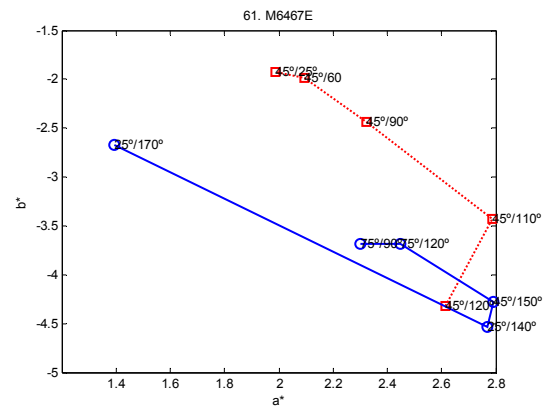
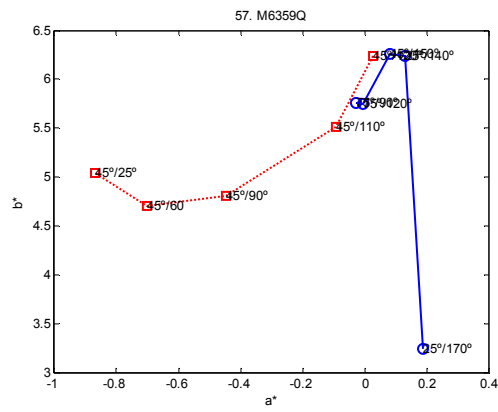


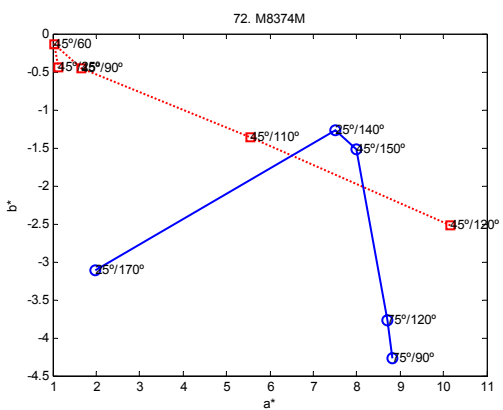
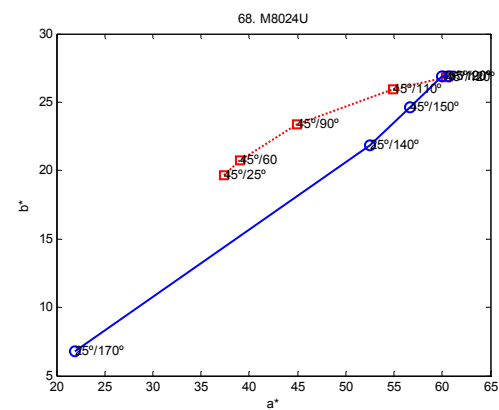
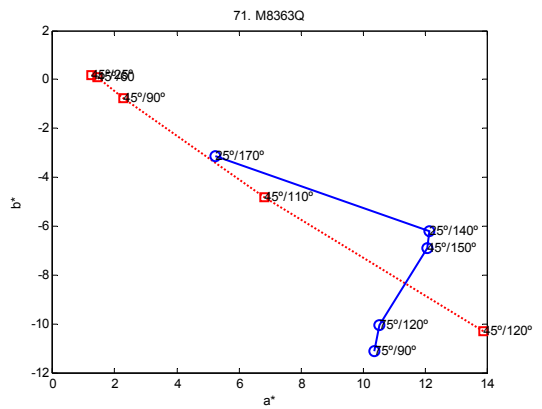
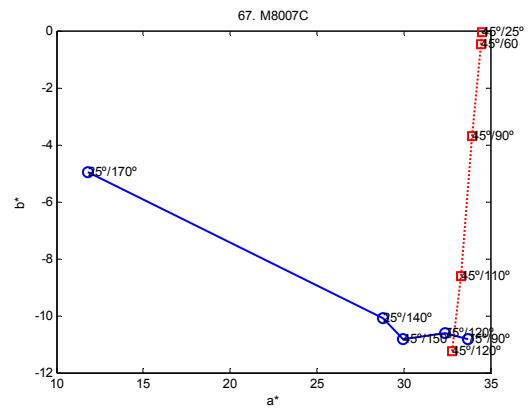
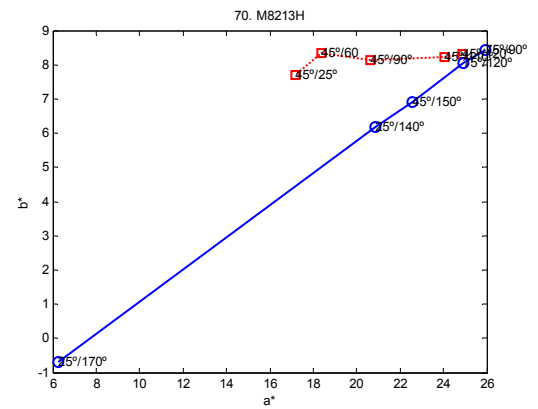
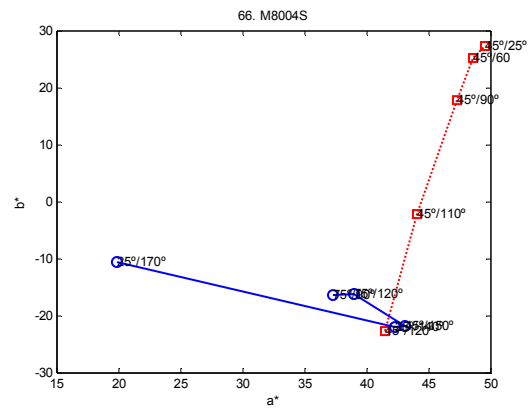
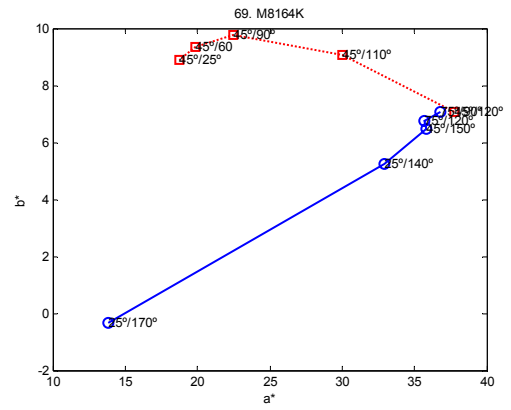
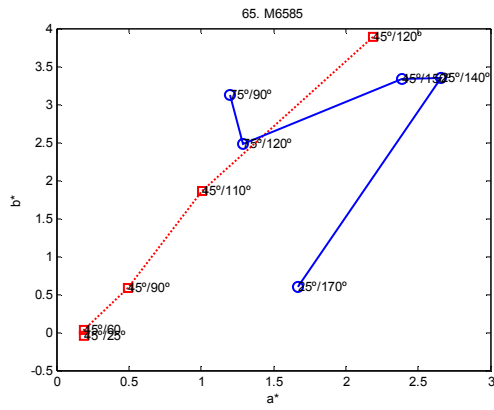


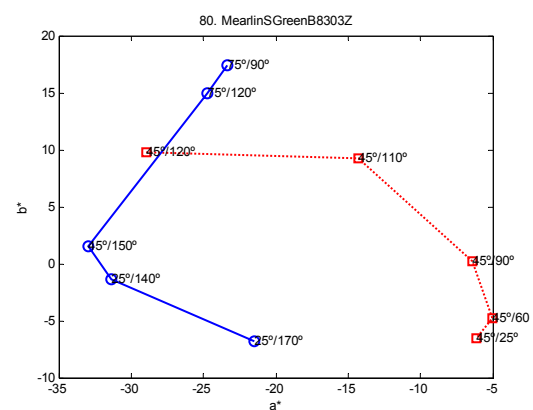
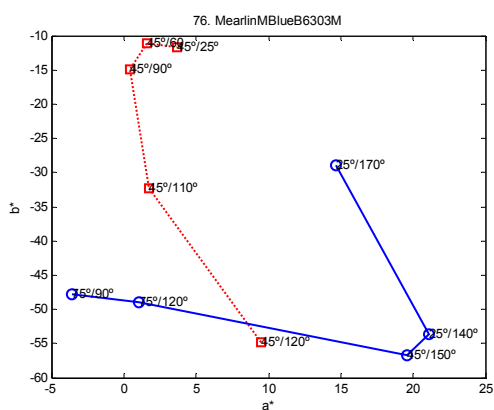
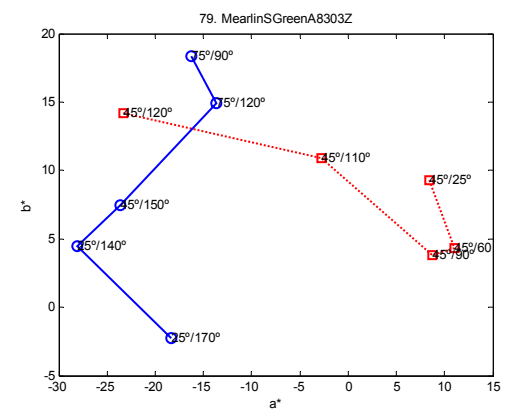
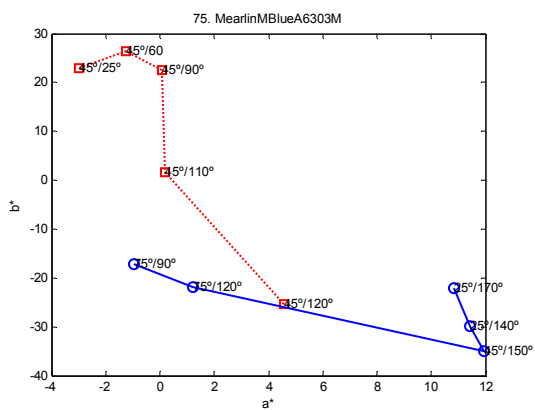
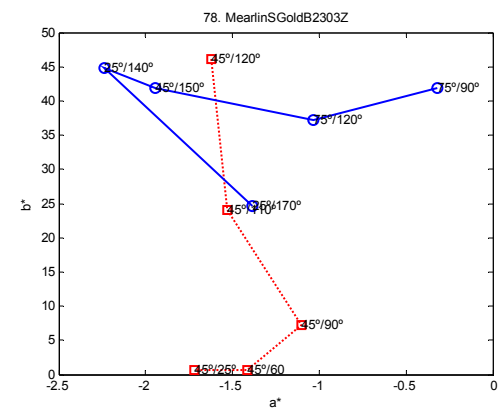
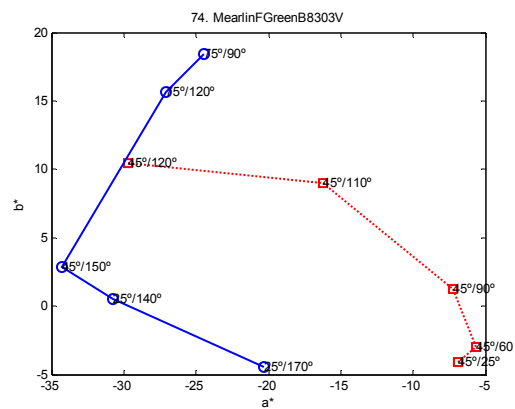
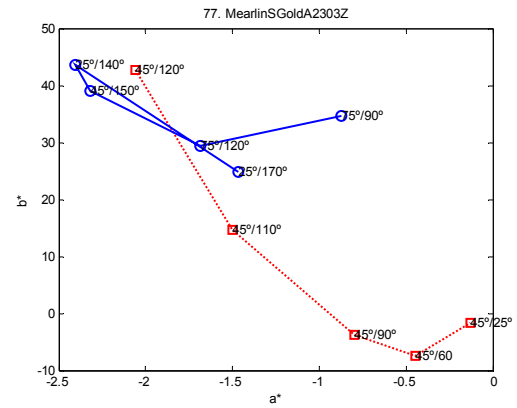
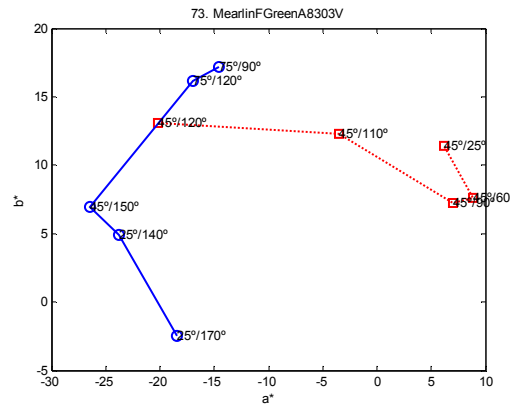


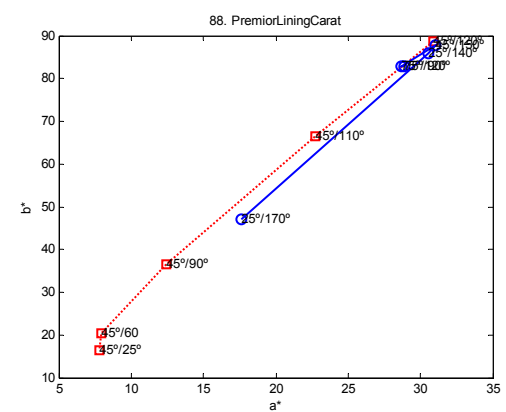
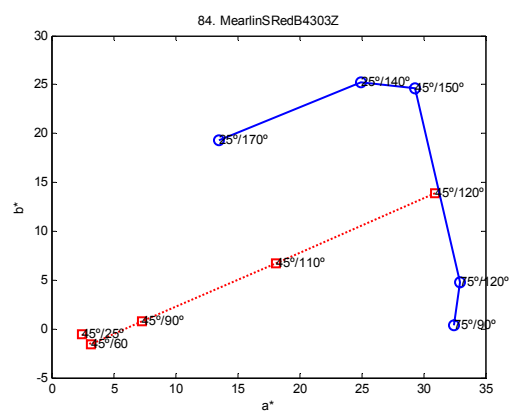
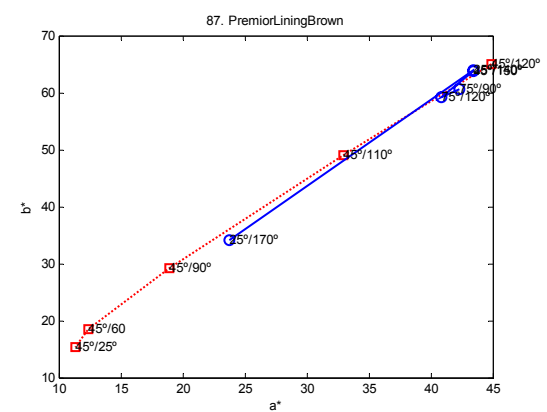
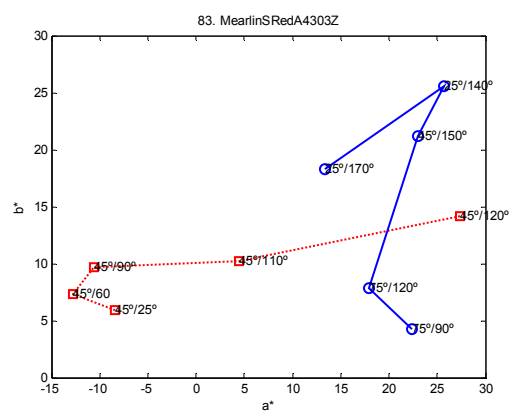
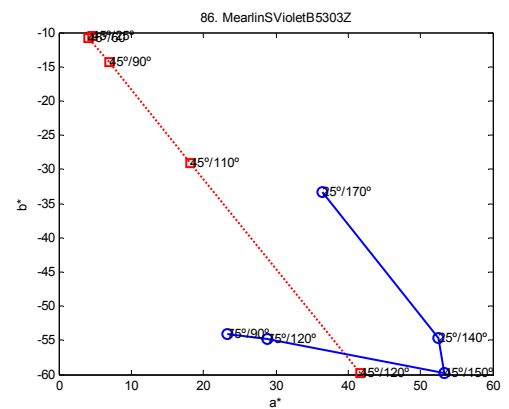
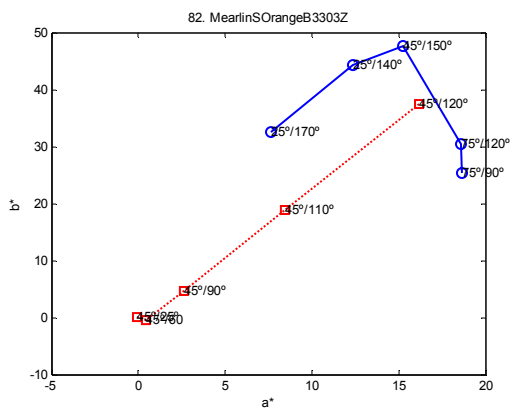
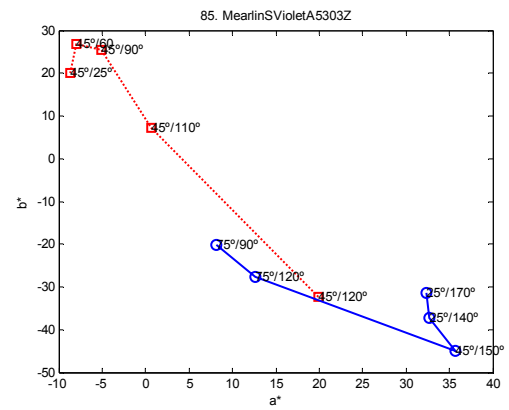
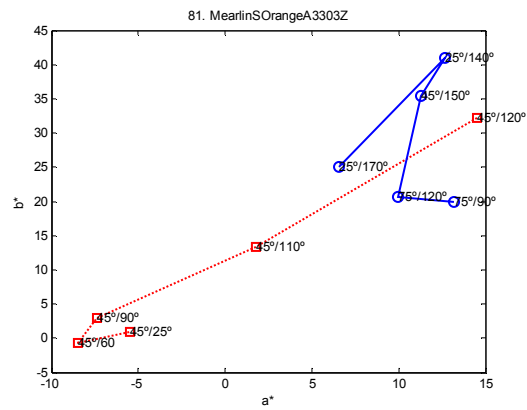












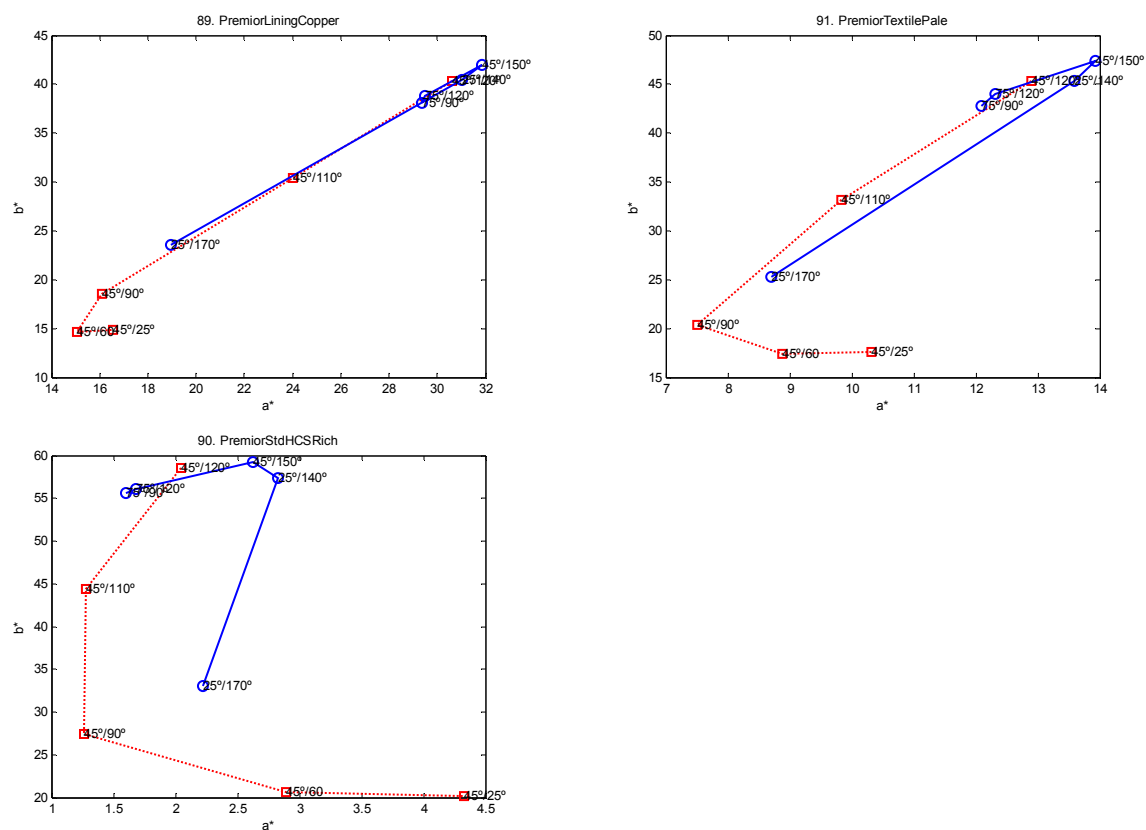


Figura A11-101: Muestras especiales representadas en el espacio CIELAB con las 10 geometrías (5 metálicas en rojo y 5 de interferencia en azul).

Tabla A4. Valores MCDM y flop del espectrofotómetro MA68II para cada una de sus geometrías y para cada una de las muestras especiales.

n°	45°/120°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°	flop
1	0,52	0,31	0,13	0,07	0,06	19
2	1,61	1,26	0,53	0,18	0,17	20
3	0,45	0,26	0,10	0,07	0,11	5
4	0,60	0,36	0,15	0,09	0,10	12
5	0,90	0,61	0,23	0,11	0,16	8
6	1,08	0,71	0,27	0,10	0,10	13
7	0,43	0,26	0,10	0,07	0,10	9
8	0,62	0,39	0,15	0,05	0,07	16
9	0,64	0,37	0,15	0,12	0,17	3
10	0,56	0,37	0,14	0,06	0,07	11
11	1,73	1,14	0,36	0,21	0,29	7
12	1,54	1,02	0,40	0,17	0,17	12
13	0,35	0,09	0,03	0,03	0,04	1
14	0,62	0,29	0,11	0,17	0,07	17
15	0,51	0,17	0,09	0,12	0,12	1
16	0,17	0,09	0,07	0,04	0,09	15
17	0,35	0,14	0,07	0,09	0,13	1
18	0,32	0,37	0,11	0,04	0,07	10
19	0,30	0,11	0,05	0,03	0,07	1
20	0,71	0,35	0,17	0,09	0,10	15
21	0,90	0,54	0,30	0,09	0,09	16
22	0,55	0,27	0,12	0,16	0,23	2
23	0,54	0,29	0,09	0,08	0,10	5
24	0,86	0,55	0,20	0,09	0,10	13
25	1,11	0,57	0,15	0,16	0,25	2
26	0,88	0,54	0,18	0,07	0,09	11
27	0,31	0,15	0,05	0,05	0,08	1
28	0,72	0,42	0,13	0,06	0,07	9
29	0,52	0,36	0,11	0,08	0,08	4
30	0,83	0,56	0,18	0,08	0,08	12
31	0,89	0,51	0,18	0,18	0,29	1
32	0,47	0,44	0,24	0,13	0,14	7
33	0,88	0,73	0,39	0,18	0,15	11
34	0,24	0,18	0,11	0,06	0,08	11
35	0,16	0,10	0,06	0,06	0,10	13
36	0,18	0,14	0,10	0,05	0,09	11
37	0,93	0,63	0,25	0,09	0,11	11
38	0,97	0,65	0,21	0,11	0,14	10
39	0,74	0,68	0,41	0,21	0,15	10
40	0,84	0,69	0,34	0,15	0,12	12
41	1,13	0,88	0,46	0,24	0,16	13
42	1,10	0,80	0,39	0,19	0,19	12
43	0,30	0,25	0,14	0,08	0,11	6
44	1,02	0,67	0,26	0,12	0,16	16
45	0,62	0,48	0,25	0,13	0,14	15
46	0,42	0,36	0,21	0,11	0,14	12
47	0,67	0,47	0,18	0,09	0,12	17
48	0,35	0,29	0,14	0,08	0,10	6
49	0,59	0,60	0,44	0,26	0,19	9
50	1,46	0,70	0,21	0,17	0,30	3
51	1,01	0,86	0,45	0,22	0,23	10
52	1,06	0,88	0,51	0,29	0,27	8

53	1,32	0,89	0,33	0,19	0,22	10
54	0,28	0,19	0,08	0,06	0,11	5
55	0,59	0,34	0,14	0,10	0,14	13
56	0,70	0,54	0,26	0,11	0,09	15
57	0,47	0,32	0,28	0,17	0,16	6
58	0,45	0,43	0,29	0,17	0,16	6
59	0,23	0,25	0,16	0,10	0,09	7
60	0,52	0,51	0,39	0,22	0,17	9
61	0,33	0,31	0,21	0,12	0,15	10
62	0,89	0,74	0,41	0,19	0,13	14
63	0,32	0,30	0,19	0,10	0,09	11
64	0,19	0,17	0,10	0,06	0,11	12
65	0,44	0,29	0,12	0,06	0,10	21
66	0,50	0,38	0,13	0,11	0,19	3
67	0,62	0,47	0,23	0,15	0,20	8
68	0,16	0,15	0,10	0,09	0,13	5
69	0,73	0,45	0,19	0,13	0,19	11
70	0,24	0,20	0,12	0,08	0,11	11
71	0,29	0,17	0,07	0,06	0,09	17
72	0,51	0,28	0,09	0,06	0,10	21
73	1,63	1,07	0,40	0,22	0,37	4
74	0,70	0,47	0,19	0,11	0,12	8
75	0,53	0,38	0,17	0,11	0,15	1
76	0,39	0,27	0,12	0,06	0,08	4
77	0,42	0,27	0,10	0,07	0,10	6
78	0,92	0,61	0,21	0,48	0,37	11
79	0,46	0,27	0,10	0,06	0,09	5
80	1,10	0,72	0,27	0,10	0,12	11
81	0,28	0,19	0,09	0,09	0,09	5
82	0,20	0,13	0,05	0,04	0,04	11
83	0,58	0,35	0,15	0,14	0,18	3
84	1,12	0,73	0,29	0,14	0,17	9
85	0,50	0,25	0,05	0,04	0,08	2
86	1,59	0,90	0,26	0,10	0,11	9
87	0,12	0,12	0,08	0,05	0,08	13
88	0,19	0,21	0,15	0,10	0,12	13
89	1,82	1,66	0,89	0,33	0,27	14
90	0,24	0,24	0,13	0,06	0,06	13
91	0,13	0,14	0,07	0,04	0,08	16
Ave	0,66	0,45	0,20	0,12	0,14	10
Máx	1,82	1,66	0,89	0,48	0,37	21
RMS	0,77	0,54	0,25	0,14	0,15	11

Tabla A5. Valores MCDM y flop del espectrofotómetro FX10 para cada una de sus 10 geometrías y para cada una de las muestras especiales.

nº	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60°	45°/25°	flop
1	0,04	0,05	0,06	0,05	0,03	0,07	0,03	0,04	0,03	0,04	20
2	0,08	0,16	0,20	0,23	0,20	0,21	0,18	0,18	0,20	0,31	22
3	0,07	0,14	0,17	0,21	0,16	0,18	0,14	0,12	0,11	0,11	5
4	0,03	0,04	0,07	0,05	0,06	0,06	0,04	0,03	0,04	0,05	13
5	0,12	0,21	0,31	0,32	0,37	0,37	0,28	0,20	0,23	0,25	8
6	0,02	0,03	0,09	0,11	0,11	0,11	0,07	0,07	0,07	0,08	14
7	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	9
8	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,06	18

9	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	2
10	0,03	0,05	0,03	0,06	0,05	0,07	0,05	0,03	0,03	0,06	10
11	0,11	0,14	0,23	0,16	0,19	0,16	0,18	0,17	0,19	0,18	6
12	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	11
13	0,09	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0
14	0,15	0,17	0,19	0,17	0,15	0,14	0,13	0,03	0,04	0,40	20
15	0,06	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06	
16	0,04	0,03	0,06	0,06	0,06	0,09	0,06	0,05	0,06	0,07	11
17	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	
18	0,09	0,16	0,15	0,14	0,12	0,18	0,16	0,19	0,21	0,39	10
19	0,02	0,04	0,03	0,04	0,06	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0
20	0,04	0,07	0,08	0,11	0,09	0,11	0,08	0,05	0,05	0,09	14
21	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0
22	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	16
23	0,03	0,06	0,08	0,09	0,09	0,12	0,10	0,10	0,10	0,12	3
24	0,02	0,06	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	14
25	0,10	0,22	0,31	0,35	0,32	0,33	0,27	0,24	0,25	0,27	1
26	0,02	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	11
27	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	1
28	0,14	0,09	0,07	0,04	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03	9
29	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	3
30	0,05	0,07	0,09	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07	13
31	0,08	0,15	0,22	0,23	0,25	0,20	0,17	0,18	0,17	0,20	0
32	0,09	0,07	0,09	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,14	0,18	7
33	0,05	0,07	0,08	0,08	0,10	0,11	0,12	0,13	0,15	0,32	11
34	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07	11
35	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,13	12
36	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,05	0,10	10
37	0,10	0,19	0,18	0,27	0,24	0,24	0,18	0,12	0,14	0,20	11
38	0,10	0,14	0,11	0,11	0,09	0,09	0,10	0,15	0,25	0,47	10
39	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	10
40	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	12
41	0,02	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,07	0,10	13
42	0,16	0,15	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,21	0,37	12
43	0,09	0,11	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,17	0,37	5
44	0,12	0,12	0,14	0,20	0,16	0,15	0,17	0,22	0,45	0,80	15
45	0,50	0,22	0,23	0,23	0,34	0,31	0,19	0,09	0,06	0,14	18
46	0,13	0,16	0,14	0,12	0,15	0,12	0,12	0,18	0,25	0,61	12
47	0,22	0,28	0,20	0,22	0,21	0,14	0,22	0,45	0,43	1,04	19
48	0,02	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	6
49	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,05	8
50	0,02	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	3
51	0,01	0,05	0,07	0,06	0,07	0,08	0,09	0,07	0,07	0,11	10
52	0,02	0,05	0,05	0,04	0,04	0,07	0,07	0,06	0,06	0,10	8
53	0,08	0,13	0,18	0,15	0,17	0,16	0,17	0,20	0,33	0,85	10
54	0,05	0,10	0,12	0,13	0,13	0,11	0,10	0,12	0,16	0,28	4
55	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,05	0,08	0,16	14
56	0,24	0,12	0,11	0,09	0,07	0,08	0,06	0,03	0,03	0,07	15
57	0,07	0,12	0,16	0,18	0,16	0,24	0,21	0,17	0,14	0,18	5
58	0,03	0,05	0,07	0,08	0,10	0,13	0,11	0,12	0,12	0,15	6
59	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	7
60	0,02	0,04	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,05	0,04	0,07	8
61	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,10	10
62	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,07	14

63	0,02	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,11	11
64	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,12	12
65	0,28	0,16	0,14	0,09	0,07	0,07	0,05	0,09	0,07	0,19	23
66	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,06	0,12	0,16	3
67	0,15	0,15	0,19	0,14	0,19	0,16	0,18	0,19	0,30	0,74	7
68	0,03	0,06	0,06	0,05	0,08	0,05	0,05	0,06	0,07	0,13	5
69	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,06	0,14	12
70	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,05	0,10	11
71	0,06	0,06	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,04	0,07	0,13	21
72	0,92	0,53	0,36	0,45	0,36	0,42	0,38	0,45	0,34	1,13	26
73	0,03	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	3
74	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	7
75	0,04	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0,07	1
76	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	3
77	0,12	0,24	0,31	0,32	0,31	0,34	0,31	0,25	0,23	0,27	6
78	0,05	0,16	0,14	0,15	0,14	0,17	0,17	0,10	0,10	0,10	12
79	0,06	0,14	0,23	0,22	0,20	0,27	0,19	0,16	0,19	0,23	4
80	0,03	0,05	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,05	0,06	11
81	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	4
82	0,03	0,10	0,09	0,12	0,09	0,06	0,09	0,14	0,24	0,23	9
83	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	3
84	0,07	0,14	0,15	0,17	0,15	0,19	0,13	0,15	0,15	0,17	8
85	0,03	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,08	0,07	0,09	0,10	1
86	0,04	0,04	0,09	0,07	0,07	0,07	0,04	0,03	0,03	0,04	8
87	0,19	0,20	0,23	0,23	0,25	0,24	0,27	0,29	0,55	1,20	14
88	0,04	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05	0,10	14
89	0,06	0,13	0,07	0,13	0,11	0,10	0,09	0,06	0,05	0,10	16
90	0,06	0,12	0,14	0,15	0,18	0,17	0,19	0,10	0,08	0,18	15
91	0,07	0,26	0,13	0,27	0,23	0,22	0,17	0,08	0,07	0,12	18
Ave	0,07	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,18	10
Máx	0,92	0,53	0,36	0,45	0,37	0,42	0,38	0,45	0,55	1,20	26
RMS	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,15	0,30	11

Tabla A6. Factores de reflectancia del blanco estándar para cada una de las geometrías del FX10 en función de la longitud de onda.

λ (nm)	25°/170°	25°/140°	45°/150°	45°/120°	75°/120°	75°/90°	45°/110°	45°/90°	45°/60	45°/25°
400	99,7	100,1	100,3	99,9	100,1	99,6	99,9	99,9	99,7	99,5
410	99,9	99,7	99,9	100,1	100,0	99,8	99,9	99,8	99,7	100,1
420	99,9	99,9	100,0	100,0	100,1	99,9	99,9	99,9	99,8	99,8
430	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9
440	99,8	99,8	99,8	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9
450	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9
460	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,8
470	99,9	99,8	99,8	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,8
480	99,9	99,8	99,8	99,9	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
490	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
500	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
510	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
520	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
530	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
540	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
550	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
560	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
570	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0

580	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
590	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
600	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
610	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
620	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
630	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
640	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
650	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
660	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
670	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
680	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
690	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
700	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
710	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
720	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
730	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
740	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
750	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
760	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
770	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9
780	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9

Tabla A7. . Factores de reflectancia de la muestra especial 75 para cada una de las geometrías del FX10 en función de la longitud de onda.

λ (nm)	'25°/170°'	'25°/140°'	'45°/150°'	'45°/120°'	'75°/120°'	'75°/90°'	'45°/110°'	'45°/90°'	'45°/60°'	'45°/25°'
400	23,38	92,12	114,16	99,95	91,93	81,58	44,27	18,50	14,94	16,40
410	26,03	106,95	133,81	122,16	113,19	102,43	57,37	27,44	23,38	26,41
420	26,80	113,38	142,05	132,69	124,47	114,36	65,71	33,99	29,97	34,74
430	26,57	115,00	144,12	137,09	129,92	120,41	70,75	38,29	34,57	40,50
440	25,78	113,99	142,48	138,01	131,95	123,27	74,24	41,88	38,48	45,37
450	24,57	111,07	138,58	136,71	131,61	124,01	76,62	45,10	42,08	49,65
460	23,02	106,62	132,66	133,63	129,51	123,11	78,26	48,11	45,55	53,54
470	21,27	101,10	125,35	129,21	126,14	121,00	79,24	50,94	48,81	57,08
480	19,37	94,64	117,04	123,79	121,82	118,05	79,69	53,66	52,05	60,43
490	17,42	87,61	108,02	117,51	116,74	114,27	79,63	56,23	55,15	63,47
500	15,57	80,45	98,80	110,74	111,15	109,97	79,19	58,73	58,21	66,34
510	13,90	73,43	89,79	103,72	105,23	105,31	78,49	61,25	61,34	69,12
520	12,52	67,16	81,55	97,00	99,37	100,55	77,65	63,68	64,36	71,66
530	11,47	61,89	74,44	90,68	93,79	95,83	76,77	66,14	67,40	74,08
540	10,83	58,04	69,07	85,43	88,90	91,55	76,03	68,45	70,17	76,18
550	10,52	55,69	65,51	81,37	84,86	87,81	75,55	70,61	72,63	77,88
560	10,55	54,78	63,76	78,64	81,76	84,73	75,25	72,35	74,48	79,01
570	10,81	55,13	63,75	77,35	79,78	82,55	75,22	73,63	75,65	79,55
580	11,30	56,64	65,24	77,45	78,98	81,38	75,57	74,60	76,37	79,78
590	11,87	58,93	67,90	78,80	79,33	81,22	76,22	75,16	76,56	79,70
600	12,54	61,73	71,36	81,09	80,65	81,99	77,20	75,44	76,37	79,44
610	13,23	64,90	75,33	84,03	82,67	83,49	78,29	75,43	75,89	79,03
620	13,91	68,21	79,54	87,43	85,27	85,60	79,53	75,25	75,26	78,60
630	14,67	71,54	83,86	91,18	88,35	88,22	80,93	75,03	74,62	78,26
640	15,29	74,89	88,15	94,96	91,62	91,05	82,30	74,74	73,94	77,93
650	16,04	78,20	92,44	98,72	94,97	94,00	83,68	74,44	73,30	77,66
660	16,77	81,42	96,51	102,40	98,30	96,96	85,07	74,14	72,68	77,41
670	17,34	84,41	100,27	105,78	101,38	99,72	86,24	73,71	71,93	77,04
680	18,10	87,25	103,98	108,99	104,26	102,31	87,33	73,25	71,20	76,64
690	18,88	90,08	107,60	112,01	107,03	104,85	88,41	72,84	70,49	76,24

700	19,47	93,00	111,03	114,97	109,67	107,18	89,42	72,44	69,82	75,78
710	20,22	95,91	114,41	117,84	112,20	109,43	90,37	72,08	69,20	75,41
720	21,15	98,61	117,91	120,61	114,61	111,58	91,36	71,79	68,62	75,07
730	21,90	101,38	121,52	123,30	116,93	113,65	92,33	71,49	68,04	74,67
740	22,56	104,33	124,97	125,90	119,15	115,59	93,22	71,21	67,47	74,27
750	23,50	107,30	128,24	128,52	121,37	117,44	94,06	70,92	66,91	73,86
760	24,46	110,13	131,61	131,16	123,50	119,23	94,94	70,65	66,33	73,49
770	25,22	112,89	135,38	133,85	125,60	120,95	95,74	70,31	65,69	73,05
780	25,65	114,72	137,79	135,50	126,94	121,95	96,24	70,04	65,26	72,72

Tabla A8. Funciones de peso para el iluminante estándar D65 y el observador estándar 1964.

$\lambda(\text{nm})$	w_x	w_y	w_z
400	0,14	0,01	0,61
410	0,68	0,07	3,11
420	1,60	0,17	7,63
430	2,45	0,30	12,10
440	3,42	0,55	17,54
450	3,70	0,89	19,89
460	3,06	1,29	17,70
470	1,93	1,84	13,00
480	0,80	2,52	7,70
490	0,16	3,23	3,94
500	0,04	4,32	2,05
510	0,35	5,62	1,05
520	1,07	6,91	0,54
530	2,17	8,06	0,28
540	3,40	8,67	0,12
550	4,73	8,86	0,04
560	6,07	8,58	0,00
570	7,31	7,95	0,00
580	8,29	7,11	0,00
590	8,63	6,00	0,00
600	8,67	5,08	0,00
610	7,93	4,07	0,00
620	6,45	3,00	0,00
630	4,67	2,04	0,00
640	3,10	1,29	0,00
650	1,86	0,75	0,00
660	1,06	0,42	0,00
670	0,57	0,22	0,00
680	0,27	0,11	0,00
690	0,12	0,05	0,00
700	0,06	0,02	0,00
710	0,03	0,01	0,00
720	0,01	0,01	0,00
730	0,01	0,00	0,00
740	0,00	0,00	0,00
750	0,00	0,00	0,00
760	0,00	0,00	0,00
770	0,00	0,00	0,00
780	0,00	0,00	0,00
Σ	94,80	100,00	107,28

